

# **Untersuchungen zur Alkinmetathese mit homogenen und heterogenen Katalysatoren**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Celine Bittner  
aus Hannover

1. Referent	Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. Matthias Tamm
2. Referent	Prof. Dr. Stefan Schulz
eingereicht am:	13.06.2018
mündliche Prüfung (Disputation) am:	10.10.2018

Druckjahr 2018

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht.

## Publikationen

S. Hötling, C. Bittner, M. Tamm, S. Dähn, J. Collatz, J. M. L. Steidle, S. Schulz, „Identification of a Grain Beetle Macrolide Pheromone and Its Synthesis by Ring-Closing Metathesis Using a Terminal Alkyne“, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5004-5007.

D. P. Estes, C. Bittner, Ò. Àrias, M. Casey, A. Fedorov, M. Tamm, C. Copéret, „Alkyne Metathesis with Silica-Supported and Molecular Catalysts at Parts-per-Million Loadings“, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14266-14170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13960-13964.

C. Bittner, H. Ehrhorn, D. Bockfeld, K. Brandhorst, M. Tamm, „Tuning the Catalytic Alkyne Metathesis Activity of Molybdenum and Tungsten 2,4,6-Trimethylbenzylidyne Complexes with Fluoroalkoxide Ligands  $\text{OC}(\text{CF}_3)_n\text{Me}_{3-n}$  ( $n = 0 - 3$ )“, *Organometallics* **2017**, *36*, 3398-3406.

D. P. Estes, A. Fedorov, C. P. Gordon, W.-C. Liao, H. Ehrhorn, C. Bittner, M. L. Zier, D. Bockfeld, K. W. Chan, O. Eisenstein, C. Raynaud, M. Tamm, C. Copéret, „Molecular versus Silica-Supported Molybdenum Alkyne Metathesis Catalysts: Consequences of Electronics and Dynamics on Reactivity“, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17597-17607.

## Tagungsbeiträge

T. Schnabel, C. Bittner, Ò. Àrias, D. Melcher, M. Tamm, „Overview of Recent Developments in Alkyne and Dyne Metathesis“ (Poster), 5. Braunschweiger JungChemiker Tagung, Braunschweig (**2014**).

C. Bittner, M. Tamm, „Recent Developments in the Field of Terminal Alkyne Metathesis“ (Poster), 3. Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS 3), Göttingen (**2014**).

C. Bittner, M. Tamm, „Cross Metathesis of Terminal Alkynes“ (Poster), International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XXI), Graz (**2015**).

C. Bittner, M. Tamm, „Recent Developments in the Field of Terminal Alkyne Metathesis“ (Poster), 6. Braunschweiger JungChemiker Tagung, Braunschweig (**2015**).

C. Bittner, D. Bockfeld, K. Brandhorst, M. Tamm, „New Approach towards Macrocyclic Ferrocene Ligands Using Alkyne Metathesis“ (Poster), 14<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Konstanz (**2016**).

C. Bittner, D. Bockfeld, K. Brandhorst, M. Tamm, „New Approach towards Macrocyclic Ferrocene Ligands Using Alkyne Metathesis“ (Poster), 7. Braunschweiger JungChemiker Tagung, Braunschweig (**2016**).

C. Bittner, D. P. Estes, M. Casey, A. Fedorov, C. Copéret, M. Tamm, „Homogeneous and Heterogeneous Alkyne Metathesis“ (Poster), 4. Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS 4), Braunschweig (**2016**).

C. Bittner, M. Tamm, „Investigation of the Catalytic Activity of New Mesitylidyne Molybdenum and Tungsten Complexes“ (Poster), International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XXII), Zürich (**2017**).

C. Bittner, M. Tamm, „From Homogeneous to Heterogeneous Catalytic Alkyne Metathesis“ (Vortrag), Norddeutsches Doktoranden Kolloquium (NDDK 20), Kiel (**2017**).

An dieser Stelle möchte ich zunächst meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Tamm für die Vergabe des Promotionsthemas, aber auch für seine Diskussionsbereitschaft und die große Begeisterung, die er diesem Forschungsgebiet entgegenbringt, danken. Seine vielen Ideen werden auch weiterhin für interessante Denkanstöße im Bereich der Alkinmetathese sorgen.

Nicht nur für die Übernahme des Koreferats möchte ich Prof. Dr. Stefan Schulz danken. So war es mir während meines Studiums bereits möglich, in seiner Arbeitsgruppe meine Bachelor- sowie meine Masterarbeit anzufertigen.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. Christoph Jacob für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die Anfertigung theoretischer Arbeiten möchte ich mich auch bei Dr. Kai Brandhorst, sowie für röntgenographische Untersuchungen bei Dirk Bockfeld und Prof. Dr. Peter G. Jones bedanken. Nicht nur für die Tat an sich sei gedankt, sondern auch für die stete Diskussionsbereitschaft bei inhaltlichen und darstellenden Fragen.

In diesem Zusammenhang danke ich auch den Kooperationspartnern Dr. Susann Hötling und Prof. Dr. Stefan Schulz aus dem eigenen Haus, sowie der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Christophe Copéret der ETH Zürich für die interessanten und fruchtbaren gemeinsamen Projekte.

Ein dickes „Danke“ geht selbstverständlich an meine langjährigen Studien- und Arbeitskollegen, allen voran an das gesamte Labor 150. Vielen Dank an Kristof, Dirk, Sabrina, Adi, Manu und Daniel für anregende fachliche und auch nicht fachliche Diskussionen, diverse Skatrunden und das sehr angenehme Arbeitsklima, sowie die stete Hilfsbereitschaft untereinander. Danke dafür auch an alle anderen Kollegen der Arbeitskreise Tamm, Kleeberg, Walter und Frank. Ebenso sei den anderen Mitgliedern des Instituts, vom Sekretariat über die technischen Mitarbeiter bis hin zu den Serviceeinrichtungen, gedankt für die Antworten auf die vielen Fragen und Probleme. Auch den vielen engagierten und fleißigen Praktikanten, welche sich für Abschlussarbeiten oder Forschungspraktika bei mir einfanden, schulde ich großen Dank für ihre fantastische Arbeit und die große Begeisterung, die sie der Forschung entgegengebracht haben.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, welche mich immer wieder motiviert hat und mir Kraft gibt weiter zu machen, egal um was es geht. Für all die Möglichkeiten, die ich erhalten habe, für all die aufmunternden Worte und schönen Stunden, die wir miteinander verbringen, möchte ich euch danke sagen. Zuhause ist, wo dein Herz ist.



*Für Mama*





# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1	Historische Entwicklung der Olefinmetathese .....	1
1.2	Einführung in die Alkinmetathese.....	5
1.2.1	Entwicklung neuer Katalysatoren für die Alkinmetathese.....	8
1.2.2	Katalytische Metathese von Alkinen.....	11
1.3	Organometallchemie an Oberflächen .....	17
1.3.1	Grundlagen .....	18
1.3.2	Heterogene Katalysatorsysteme für die katalytische Alkinmetathese .....	20
1.4	Zielsetzung .....	24
2	Ergebnisse und Diskussion .....	27
2.1	Neue Substrate für die terminale Alkinmetathese .....	27
2.1.1	Pentinylsysteme.....	27
2.1.2	Weitere Substrate .....	30
2.1.3	Kreuzmetathese mit Trimethylsilylacetylen.....	37
2.1.3.1	Weitere Kopplungspartner .....	45
2.1.4	Ferrocen-basierte Substrate .....	48
2.1.4.1	Substratsynthese .....	51
2.1.4.2	Katalytische Metathese .....	55
2.1.4.3	Komplexierung.....	61
2.1.5	Anwendungsbezogene Alkinmetathese.....	70
2.1.5.1	RCAM in der Naturstoffsynthese.....	70
2.2	Variation der Liganden an 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplexen.....	74
2.2.1	Molybdänkomplexe.....	77
2.2.1.1	Charakterisierung der Nebenprodukte bei der Synthese von <b>MoF3</b> .....	80
2.2.2	Wolframkomplexe.....	86
2.2.3	Vergleich der katalytischen Aktivität.....	88
2.2.3.1	Theoretische Studien .....	89
2.2.3.2	Praktische Studien .....	93

2.3	Entwicklung heterogener Alkylidinkomplexe .....	105
2.3.1	Auftragung der Alkylidinkomplexe auf Silica .....	105
2.3.2	Heterogene Alkinmetathese .....	106
2.3.3	Entwicklung eines Modellsystems für auf Silica geträgerte Katalysatorsysteme.....	112
2.3.3.1	Vergleich der katalytischen Aktivität.....	115
3	Zusammenfassung und Ausblick .....	123
4	Experimenteller Teil .....	137
4.1	Allgemeines zur Arbeitstechnik .....	137
4.2	Allgemeines zur Messtechnik .....	137
4.3	Chemikalien und Ausgangsverbindungen.....	138
4.4	Abkürzungen .....	140
4.5	Komplexverbindungen .....	143
4.5.1	Ligandensynthese .....	143
4.5.2	2,4,6-Trimethylbenzylidin-Verbindungen.....	144
4.6	Substratsynthese .....	152
4.6.1	Organische Verbindungen.....	152
4.6.2	Ferrocenverbindungen.....	163
4.7	Katalytische Metathese .....	165
4.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	165
4.7.2	Metatheseprodukte .....	168
4.7.2.1	Homometathese .....	168
4.7.2.2	Ringschlussmetathese.....	172
4.7.2.3	Kreuzmetathese .....	175
4.7.3	Kooperationsprojekte .....	177
4.7.3.1	Metathese in der Naturstoffsynthese .....	177
4.8	Komplexierung der Ferrocenophane .....	178
4.9	Kristallografischer Anhang .....	180
5	Literatur.....	185

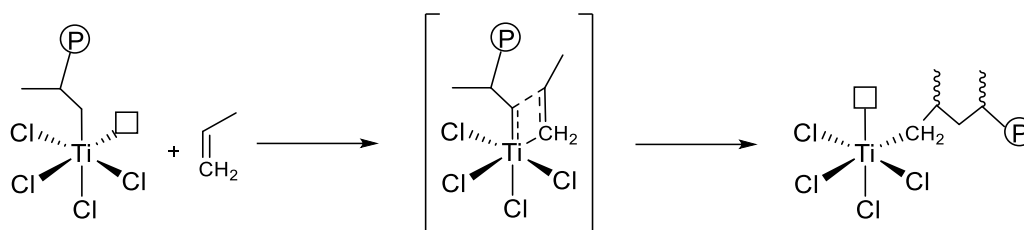




# 1 Einleitung und Zielsetzung

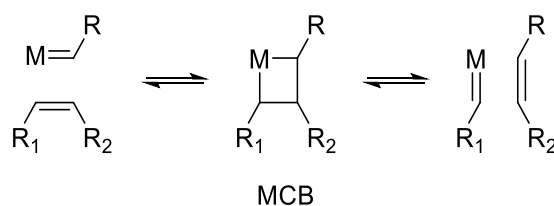
## 1.1 Historische Entwicklung der Olefinmetathese

Aus dem alltäglichen Leben sind Kunststoffe und Plastik kaum noch wegzudenken. Polyethylen und Polypropylen sind die am häufigsten verwendeten Kunststoffe unserer Zeit und finden hauptsächlich für Verpackungen Verwendung. Nichtsdestotrotz konnten im Laufe der Jahre viele Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften entwickelt werden. Die ersten Versuche gezielt Polyethylen zu synthetisieren, fanden im frühen 20. Jahrhundert statt, auch wenn die Bildung eines weißen, wachsartigen Stoffes bereits einige Jahre früher bei der Untersuchung von Diazomethan beobachtet werden konnte.<sup>[1]</sup> Die erste industrielle Produktion von Polyethylenen geringer Dichte (LDPE) begann schließlich im Jahr 1939 bei *Imperial Chemical Industries* in England, als die zuvor entdeckte Hochdrucksynthese zuverlässig und reproduzierbar abgerufen werden konnte. Unter hohen Drücken und bei hohen Temperaturen wird hierbei stark verzweigtes LDPE gewonnen. Das Ethylen wird zumeist unter Verwendung von Radikalstartern wie Sauerstoff oder Peroxoverbindungen polymerisiert. Die kommerzielle, großindustrielle Produktion begann schließlich 1944 unter anderem bei *DuPont* in den USA.<sup>[2]</sup> Es dauerte jedoch noch bis Mitte der 1950er Jahre, dass ZIEGLER und NATTA ein Verfahren entwickelten, bei dem erstmals metallorganische Katalysatoren zum Einsatz kamen. ZIEGLER zeigte 1955, dass eine Kombination von  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  zu oberflächenalkyliertem  $\text{TiCl}_4$  reagiert und dieser heterogene Komplex Ethylen bereits bei 1 bar polymerisiert. Es konnten somit bei deutlich verringertem Druck und bei Raumtemperatur lineare Polyethylene hoher Dichte (HDPE) erhalten werden, welche sich in ihren mechanischen Eigenschaften von dem bis dahin bekannten stark verzweigten LDPE unterschieden.<sup>[3]</sup> Im selben Jahr verwendete NATTA den von ZIEGLER vorgestellten Katalysator in der Polymerisation von Propylen. Auch das so gewonnene Polypropylen besitzt aufgrund seines linearen Aufbaus eine hohe Isotaktizität und somit ausgezeichnete Werkstoffeigenschaften, wie eine hohe Dichte, Härte und Zähigkeit.<sup>[4]</sup> Für ihre Bemühungen im Bereich der Olefinpolymerisation wurden ZIEGLER und NATTA 1963 schließlich mit der Verleihung des Nobelpreises geehrt.<sup>[5,6]</sup> Nur ein Jahr später stellten ARLMANN und COSSEE einen Mechanismus für die Olefinpolymerisation vor. Wie in Schema 1 dargestellt, inseriert hierbei das Olefin in die Metall-Kohlenstoff Bindung des auf der Oberfläche alkylierten  $\text{TiCl}_4$  unter Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustandes, um so die wachsende Polymerkette auszubilden. Der Kettenabbruch wird durch  $\beta$ -Hydrideliminierung hervorgerufen.<sup>[7]</sup> Allerdings sind der genaue Mechanismus und eine detaillierte Strukturbeschreibung des aktiven Zentrums bis heute nicht bekannt.



Schema 1: Schematische Darstellung des Mechanismus der Olefinpolymerisation durch ZIEGLER-NATTA Systeme nach ARLMANN und COSSEE; P = wachsende Polymerkette.

Das ZIEGLER-NATTA Verfahren an sich findet weiterhin Anwendung in der industriellen Synthese von polymeren Kunststoffen. Auch wenn sich das Katalysatorsystem stetig weiterentwickelt hat, legte damals die Entdeckung der Olefinpolymerisation den Grundstein für die Entwicklung und intensive Erforschung der Olefinmetathese. Heute ist die Olefinmetathese ein wichtiger Bestandteil der Polymer- aber auch der organischen Synthesechemie.<sup>[8,9]</sup> Unter Einsatz metallorganischer Katalysatoren können C=C–Doppelbindungen aufgebrochen und neu miteinander verknüpft werden. Das Wort Metathese ist abgeleitet aus dem Griechischen *μεταθεσις* (*metáthesis*) und bedeutet so viel wie „Platzwechsel“ oder „Umstellung“. Die Substituenten an der C=C–Doppelbindung erfahren somit eine Umstellung an eine andere Doppelbindung.<sup>[10,11]</sup> Obwohl das Prinzip der Olefinmetathese bereits einige Zeit industriell zur Polymersynthese genutzt wurde, begannen erst in den 1960er Jahren systematische Arbeiten auf diesem Gebiet. BANKS et al. beschrieben 1964 erstmals die „Disproportionierung von Olefinen“. Mit Hilfe eines heterogenen Katalysatorsystems von  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte Propylen bei hoher Temperatur in Ethen und Buten umgewandelt werden.<sup>[12]</sup> Später wurden für diese Reaktion auch Oxide, wie  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  oder von ZIEGLER und NATTA abgeleitete Systeme, wie  $\text{WCl}_6/\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$ , verwendet. Im Jahr 1967 wurde schließlich der Begriff Olefinmetathese durch die *Goodyear Tire & Rubber Company* eingeführt, welche ein homogenes Katalysatorsystem von  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2$  für diese Reaktion entwickelte.<sup>[13]</sup> Allerdings dauerte es noch bis 1971, um den Mechanismus der Metathese besser zu verstehen. Yves CHAUVIN postulierte den in Schema 2 dargestellten Mechanismus, welcher in den folgenden Jahren hauptsächlich durch SCHROCK und GRUBBS experimentell bestätigt werden konnte. Es kommt hierbei zur Reaktion zwischen einem Metall-Alkylidenkomplex und einem Alken, welche in einer [2+2]-Cycloaddition zu einem Metallacyclobutan (MCB) umgesetzt und unter anschließender [2+2]-Cycloreversion erneut einen Metall-Alkylidenkomplex und ein Alken freisetzen.<sup>[14]</sup> Das während der Reaktion entstehende MCB-Intermediat ähnelt stark dem für den Mechanismus der Olefinpolymerisation postulierten viergliedrigen Übergangszustand (siehe Schema 1).



Schema 2: Von CHAUVIN postulierter Mechanismus der Olefinmetathese.

In den Folgejahren konnten eine Vielzahl an Komplexen für die katalytische Metathese von Olefinen synthetisiert werden. Leider zeigten diese Katalysatoren eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und auch die aktive Spezies der Katalyse konnte nicht definiert werden. So dauerte es fast zehn Jahre, als 1980 Richard SCHROCK mit Hilfe von Übergangsmetall-Alkylidenkomplexen den von CHAUVIN vorgeschlagenen Mechanismus endgültig bestätigen konnte. Neben einigen Tantal- und Niobkomplexen hoher Oxidationsstufen,<sup>[15]</sup> war die Gruppe um SCHROCK in der Lage, eine Vielzahl an Molybdän- und Wolfram-Alkylidenkomplexen mit Alkoxidliganden zu synthetisieren,<sup>[16]</sup> welche auch Jahrzehnte später noch zu den aktivsten Katalysatoren für die Olefinmetathese gehören. Die effektivsten Vertreter der SCHROCK-Alkylidene – zumeist Komplexe von Molybdän in seiner höchsten formellen Oxidationsstufe – wurden in den 1990er Jahren entwickelt.<sup>[17,18]</sup> In Abbildung 1 ist mit dem Molybdänkomplex **I** ein kommerziell erhältlicher Katalysator dargestellt. Diese Komplexe waren nicht nur sehr aktiv in der katalytischen Olefinmetathese, sie konnten zudem ohne Additive eingesetzt werden und chirale Analoga konnten schließlich auch für die ersten asymmetrischen Metathesereaktionen verwendet werden.<sup>[19]</sup>

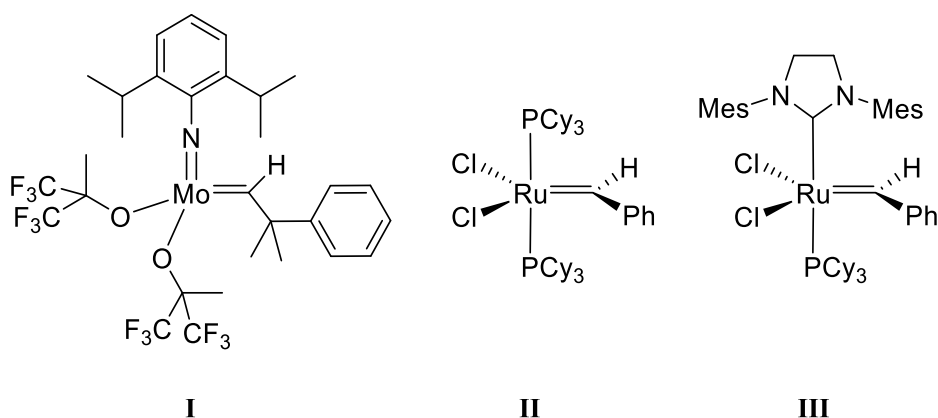
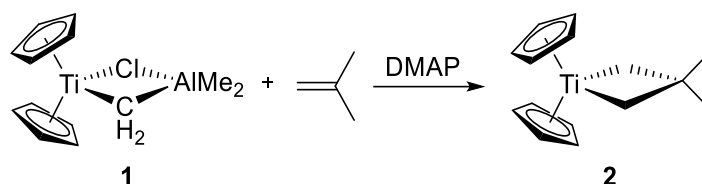


Abbildung 1: Effektive Katalysatoren für die katalytische Olefinmetathese; SCHROCK-Katalysator (**I**), GRUBBS-Katalysatoren der ersten (**II**) und zweiten (**III**) Generation.

Ein weiterer Pionier auf dem Gebiet der Olefinmetathese ist Robert GRUBBS. Während SCHROCK mit seinen Alkylidenkomplexen den von CHAUVIN vorgeschlagenen Mechanismus bestätigen konnte, so war es GRUBBS, der als Erster gezielt nach den im Mechanismus auftretenden Intermediaten suchte. Ebenfalls in den 1980er Jahren gelang es ihm mit Hilfe des TEBBE-Reagenz  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2)\text{Cl}(\text{AlMe}_2)]$  (**1**) die Zwischenstufen des von CHAUVIN aufgestellten Metathesemechanismus zu identifizieren. Besonders hervorzuheben ist die Bildung eines stabilen Titanacyclobutans (**2**) ausgehend von **1** und *iso*-Buten in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP; Schema 3), welches in der Tat, wenn auch langsam, Olefinmetathese katalysierte.<sup>[20]</sup> Im Laufe der Jahre konnten Metallacyclen in vielen anderen durch Metallorganyle katalysierten Reaktionen bestätigt werden.<sup>[21]</sup>



Schema 3: Bildung des Titanacyclobutans **2** ausgehend von TEBBE Reagenz **1**.

In Anlehnung an eine Veröffentlichung NATTAS, in welcher die durch  $\text{RuCl}_3$  hervorgerufene Polymerisation durch Ringöffnung von Cyclobuten und 3-Methylcyclobuten in protischen Lösungsmitteln beschrieben wird,<sup>[22]</sup> beschrieb GRUBBS 1988 die Polymerisation von 7-Oxanorbornen; als Katalysator verwendete er hierfür  $\text{RuCl}_3$  oder  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{OTs})_2]$  mit Wasser als Lösungsmittel.<sup>[23]</sup> Kurze Zeit später konnte zusätzlich die Bildung eines Ruthenium-Alkylidenintermediats beobachtet, sowie die Polymerisation von Cycloocten durchgeführt werden.<sup>[24-26]</sup> Im Zuge dieser Entdeckung gelang es GRUBBS 1992 den ersten gut definierten molekularen Ruthenium-Alkylidenkomplex  $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)]$  ( $\text{R}=\text{Cyclohexyl}$  oder  $\text{Phenyl}$ ) zu synthetisieren,<sup>[25]</sup> welcher nicht nur cyclische Alkene in einer ringöffnenden Olefinmetathese-Polymerisation (ROMP), sondern auch funktionalisierte Alkene in einer Ringschlussmetathese (RCM) umsetzen konnte. Nur drei Jahre später kam der GRUBBS Katalysator der ersten Generation  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2](=\text{CHPh})$  (**II**, Abbildung 1) auf den Markt,<sup>[26]</sup> welcher auch heute noch kommerziell erhältlich ist und vielfältig – insbesondere in der organischen Synthesechemie – eingesetzt wird. Komplex **II** ist luftstabil und toleriert eine Vielzahl funktioneller Gruppen. Mechanistische Untersuchungen haben gezeigt, dass vor der Koordination des Olefins und somit der Ausbildung des Metallacycluses ein Phosphinligand dissoziieren muss, damit eine freie Koordinationsstelle erzeugt werden kann. Um die Metathesereaktion zu beschleunigen, wurde ein Phosphin durch ein *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) ersetzt, wodurch der verbleibende



Phosphinligand schneller dissoziieren konnte. Dies führte schlussendlich zur Kommerzialisierung des GRUBBS Katalysators der zweiten Generation  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{IMes(=CHPh)}]$  (**III**, Abbildung 1).<sup>[27]</sup> Auch heute noch wird Komplex **III** bevorzugt in der Kreuzmetathese (CM) eingesetzt. Im Laufe der weiteren Jahre und auch bis zum heutigen Zeitpunkt werden Modifikationen der GRUBBS Katalysatoren vorgenommen, sei es zur Erhöhung der Komplexstabilität oder der katalytischen Aktivität oder um auch komplexere Substrate gezielt umzusetzen.<sup>[28]</sup> Die so erhaltenen Komplexe finden Anwendung in einer Vielzahl von Reaktionen.<sup>[11,29]</sup>

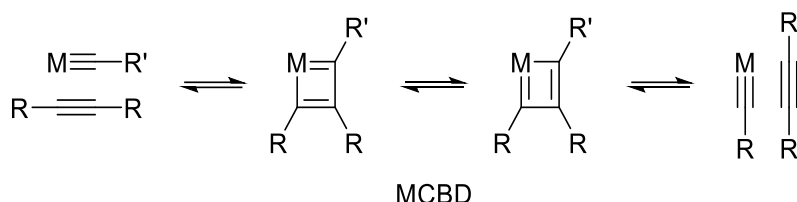
Die wegweisenden Arbeiten von CHAUVIN, SCHROCK und GRUBBS wurden schließlich 2005 mit der Verleihung des Nobelpreises geehrt, was noch einmal die Wichtigkeit der Forschung auf diesem Gebiet deutlich hervorhebt.<sup>[30]</sup>

## 1.2 Einführung in die Alkinmetathese

Neben der Polymersynthese konnte also auch das Aufbrechen und Neuknüpfen von  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Auch die Neuformierung von  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen wurde schließlich immer interessanter. Im Vergleich zur raschen Entwicklung auf dem Gebiet der Olefinmetathese ist die Alkinmetathese bisher verhältnismäßig wenig erforscht. Auch wenn es in den letzten Jahrzehnten eine stete Entwicklung gab, so birgt dieses Gebiet weiterhin ein großes Forschungspotenzial.

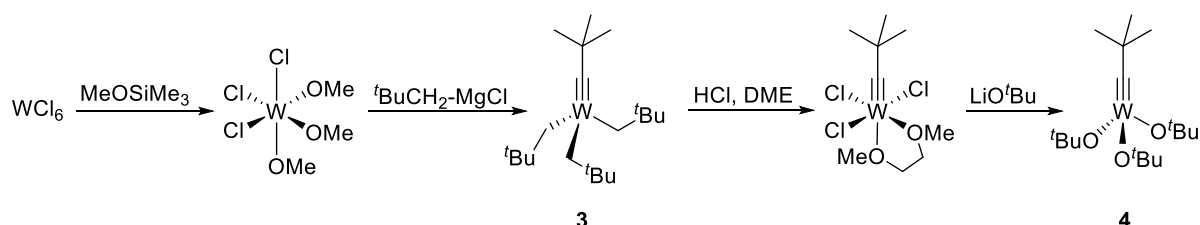
Nur vier Jahre nachdem BANKS et al. die „Disproportionierung von Olefinen“ vorgestellt haben, berichteten 1968 PENNELLA et al. von der „Disproportionierung von Alkinen“. Es konnte gezeigt werden, dass mit einem heterogenen Katalysatorsystem von  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  bei hohen Temperaturen zwischen  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $450\text{ }^\circ\text{C}$  2-Pentin in 2-Butin und 3-Hexin umgewandelt werden konnte.<sup>[31]</sup> Das erste homogene System wurde 1974 durch MORTREUX et al. vorgestellt.<sup>[32]</sup> Mit Hilfe von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und phenolischen Additiven war so bei deutlich geringerer Temperatur von etwa  $150\text{ }^\circ\text{C}$  die Metathese einfacher Alkine möglich. Auch wenn dieses System über viele Jahre hinweg optimiert werden konnte, waren weiterhin erhöhte Temperaturen meistens über  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nötig. Die aktive Spezies blieb weiterhin unbekannt. Durch die im Überschuss vorhandenen phenolischen Additive konnte auch keine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erreicht werden.<sup>[33]</sup> Nichtsdestotrotz fand dieses Katalysatorsystem aufgrund der einfachen Handhabung und geringer Kosten lange Zeit Anwendung in der präparativen Chemie.<sup>[34]</sup> Nur ein Jahr nach MORTREUXS Veröffentlichung stellte KATZ einen Mechanismus für die Alkinmetathese vor, welcher dem von CHAUVIN für die Olefinmetathese postulierten Mechanismus ähnelte. Wie in Schema 4 dargestellt, reagiert ein Metall-Alkylidinkomplex mit einem Alkin in

einer [2+2]-Cycloaddition zu einem Metallacyclobutadien (MCBD). Nach einer Doppelbindungsisomerisierung und anschließender [2+2]-Cycloreversion entstehen erneut ein Metall-Alkylidinkomplex und ein neues Alkin.<sup>[35]</sup> Die zu diesem Zeitpunkt bereits bekannten FISCHER-Carbinkomplexe<sup>[36,37]</sup> der allgemeinen Form  $[X(CO)_4M\equiv CR]$  erwiesen sich jedoch als inaktiv in der Alkinmetathese.<sup>[38-40]</sup>



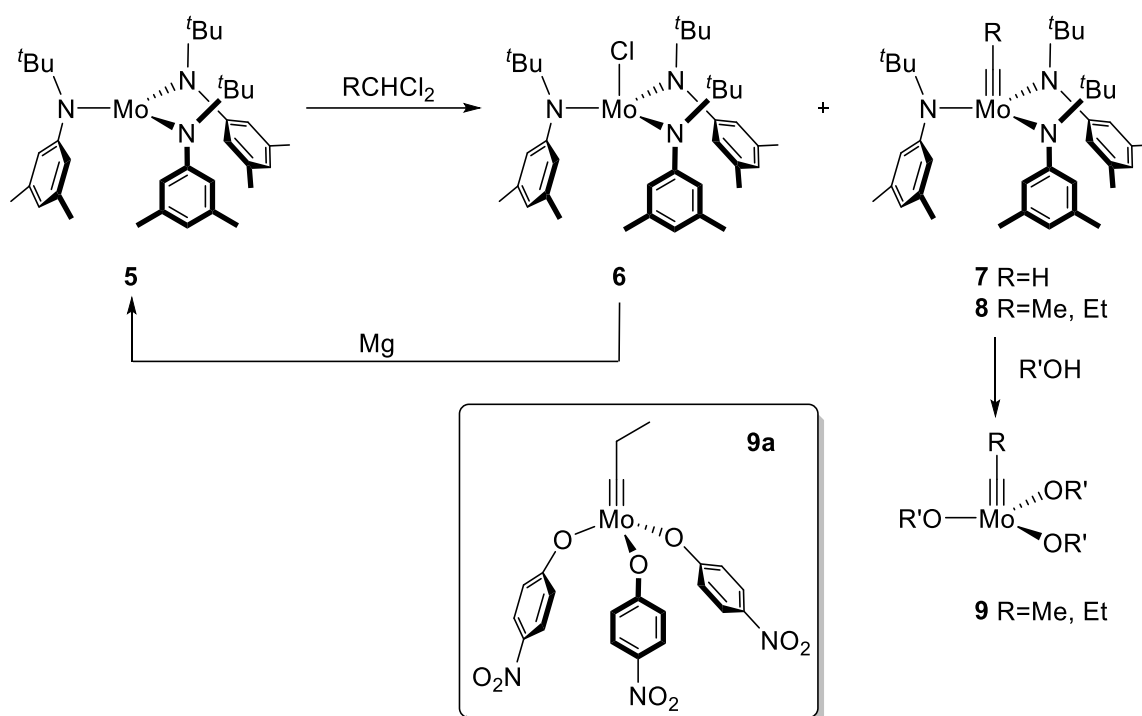
Schema 4: Von KATZ postulierter Mechanismus der Alkinmetathese.

Der KATZ-Mechanismus konnte schlussendlich durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen von SCHROCK et al. bestätigt werden. Das Übergangsmetall in den für die Metathese verwendeten Alkylidinkomplexen mit Molybdän oder Wolfram liegt hier – im Gegensatz zu den FISCHER-Alkylidinkomplexen – in hohen Oxidationsstufen vor. Sie zeigten nicht nur hohe katalytische Aktivität in Alkinmetathesereaktionen, vielmehr konnten die im KATZ-Mechanismus postulierten intermediären MCBDs vielfach isoliert werden. Bereits 1978 konnte SCHROCK den ersten hochvalenten Metall-Alkylidinkomplex ausgehend von  $WCl_6$  generieren (Schema 5).<sup>[41]</sup> Der so erhaltene Wolframkomplex  $[(CH_3)_3C\equiv W(CH_2^tBu)_3]$  (**3**) erwies sich jedoch in der Alkinmetathese als inaktiv und erst der Austausch der reaktiven Alkylgruppen durch elektronenreichere Alkoxyliganden nur wenige Jahre später führte schließlich zu dem kommerziell erhältlichen Wolfram-Neopentylidinkomplex  $[(CH_3)_3C\equiv W(O^tBu)_3]$  (**4**), welcher in der Lage war, 3-Heptin sowie aromatische interne Acetylene bei Raumtemperatur in einer Metathesereaktion umzusetzen.<sup>[38,42]</sup>



Schema 5: Darstellung des für die Alkinmetathese kommerziell erhältlichen SCHROCK-Katalysators **4**.

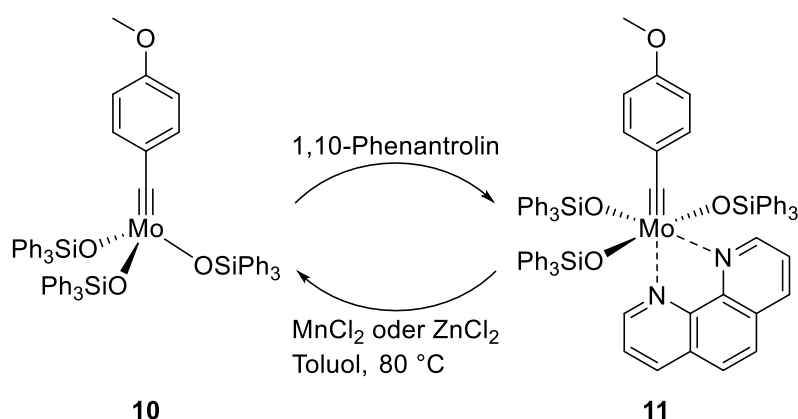
Die katalytische Aktivität der Wolfram-Alkylidinkomplexe konnte in den Folgejahren durch Variation der Alkoxidligenanden weiter gesteigert werden. Es konnten vor allem fluoriierte und unfluorierte Alkoxidligenanden etabliert und auch einige intermediäre MCBDs isoliert werden.<sup>[40,43,44-47]</sup> Interessanterweise sollte Komplex **4** für lange Zeit der einzige effektive Wolframkatalysator für die Alkinmetathese bleiben. Neben den beschriebenen Wolframkomplexen versuchte die Gruppe um SCHROCK auch die analogen Molybdänkomplexe herzustellen. Trotz anfänglicher Schwierigkeiten bei der Synthese dieser Komplexe konnte Mitte der 1980er Jahre schließlich gezeigt werden, dass auch Molybdän-Alkylidinkomplexe mit dem Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe einfache Alkine in einer Metathesereaktion umsetzen können.<sup>[41,47,48]</sup> In den 1990er Jahren gelang es schließlich CUMMINS et al., den Molybdän(III)-Triamidokomplex  $[\text{Mo}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ar}\}_3]$  (**5**; Ar = 3,5-Dimethylphenyl) zu synthetisieren.<sup>[49]</sup> Dieser war zum einen in der Lage  $\text{N}_2$  zu spalten,<sup>[50]</sup> zum anderen fanden FÜRSTNER et al. um die Jahrtausendwende heraus, dass **5** nach Aktivierung mit Dichlormethan katalytische Aktivität in einer Vielzahl von Alkinmetathesereaktionen aufwies. Wie in Schema 6 dargestellt, entstehen bei der Reaktion von **5** mit Dichlormethan der Methylidinkomplex **7** sowie der Chlorokomplex **6**. Erstaunlicherweise sorgt hier der Chlorokomplex **6** und nicht der Methylidinkomplex **7** für die katalytische Aktivität. Der Mechanismus, nach welchem **6** zu einem aktiven Alkylidinkomplex umgewandelt werden kann, ist weiterhin unklar.<sup>[51]</sup> Im Vergleich zum SCHROCK-Katalysator **4** wurden durch das CUMMINS-FÜRSTNER System **5**/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zahlreiche auch polare funktionelle Gruppen toleriert, was seinen Einsatz in vielfältigen Naturstoffsynthesen erklärt.<sup>[52,53]</sup> MOORE verwendete schließlich im Jahr 2003 Alkyldichloride ( $\text{RCHCl}_2$ ), um gezielt Alkylidinkomplexe aus **5** zu gewinnen (Schema 6). Mittels einer Recycling-Strategie, bei der der zusätzlich entstehende Chlorokomplex **6** unter Verwendung von Reduktionsmitteln zu Komplex **5** zurückreagiert, konnte eine selektive und nahezu vollständige Umsetzung zu den Alkylidinkomplexen **8** erreicht werden. Anschließender Ligandenaustausch der Amingruppen durch Alkoxide führte schließlich zu Molybdän(VI)-Alkoxidkomplexen (**9**), welche gute katalytische Eigenschaften in verschiedenen Metathesereaktionen zeigten.<sup>[54-56]</sup> Besonders der Komplex **9a** mit R = Ethyl und R' = *p*-Nitrophenol zeigt hervorragende katalytische Aktivität für die Alkinmetathese-Polymerisation.<sup>[57]</sup>



Schema 6: Aktivierung von **5** durch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Synthese von Alkylidinkomplexen **8** mit  $\text{RCHCl}_2$  unter Verwendung der „Reductive Recycling Strategy“.

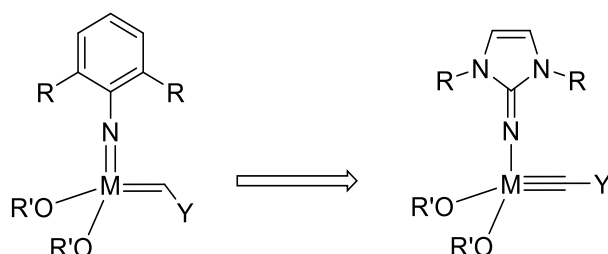
### 1.2.1 Entwicklung neuer Katalysatoren für die Alkinmetathese

Ein Grund, warum die Alkinmetathese lange Zeit kaum Anwendung in der Synthesechemie fand, ist sicherlich die limitierte Verfügbarkeit der entsprechenden Katalysatoren. So sind bis heute lediglich der SCHROCK-Katalysator **4** und das MORTREUX-System –  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit phenolischen Additiven – kommerziell verfügbar. Des Weiteren sind die bisher in Kapitel 1.2 vorgestellten klassischen Katalysatoren – ausgenommen das MORTREUX-System – empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser und nur unter Schutzatmosphäre zu handhaben. Ein Ziel der Forschung besteht somit darin, luftstabile aber für die Alkinmetathese effektive und einfach zu verwendende Katalysatoren zu entwickeln. Einen Schritt in diese Richtung konnte die Gruppe um FÜRSTNER im Jahr 2010 präsentieren. Es war ihnen gelungen, den für die Alkinmetathese aktiven Katalysator  $[p\text{-MeO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{Mo}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**10**) mit Hilfe von 1,10-Phenanthrolin zu komplexieren. Der resultierende Komplex **11** kann über Monate hinweg an Luft gelagert werden. Wie in Schema 7 gezeigt, wird nach Aktivierung in Lösung mit  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$  wieder der aktive Katalysator **10** freigesetzt, welcher eine hohe Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeigt.<sup>[58,59]</sup> Er wird heute vielfach für die Synthese zahlreicher Naturstoffe eingesetzt.<sup>[60-63]</sup>



Schema 7: Darstellung des luftstabilen Präkatalysators **11** und anschließende Freisetzung des aktiven Präkatalysators **10**.

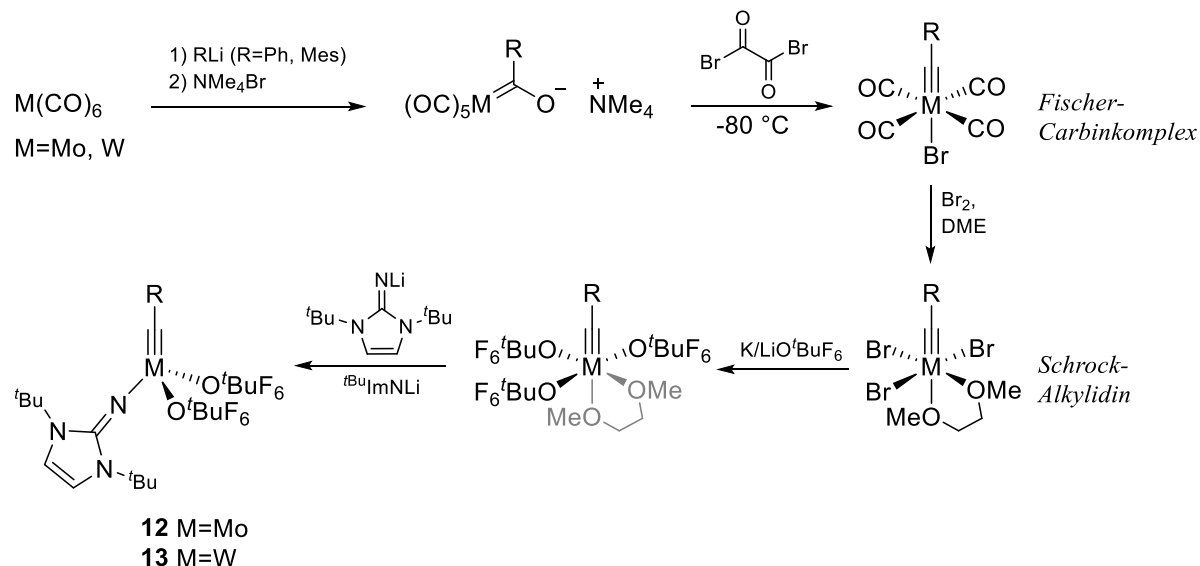
Bereits ab 2007 wurden von TAMM et al. auch wieder vermehrt Wolframkatalysatoren für die Alkinmetathese vorgestellt.<sup>[64]</sup> Die in Schema 8 dargestellte Designstrategie beruhte hier auf dem von SCHROCK etablierten Katalysator **I** für die Olefinmetathese. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von **I** sollten für einen für die Alkinmetathese geeigneten Katalysator beibehalten werden. Um dies zu erreichen, wurde der dianionische Imidoligand durch einen monoanionischen Imidazolin-2-iminato-Liganden (<sup>t</sup>BuImN) ausgetauscht. Im gleichen Zug sollte an Stelle der Alkyldieneinheit (=CHY) eine Alkyldieneinheit (≡CY) treten.<sup>[65]</sup>



Schema 8: Designstrategie zur Entwicklung hochaktiver Alkinmetathesekatalysatoren; M = Mo, W.

Beruhend auf dieser Designstrategie konnten eine Vielzahl aktiver Katalysatoren verwirklicht werden. In Anlehnung an die Syntheseroute, die bereits SCHROCK geprägt hatte (siehe Schema 5), konnten die Komplexe ausgehend von  $\text{WCl}_6$  – mit dem Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe – generiert werden.<sup>[65-67]</sup> Andererseits konnten die Komplexe ausgehend von  $\text{M}(\text{CO})_6$  im Zuge einer neuen Syntheseroute gewonnen werden. Hier liegt im Edukt das Übergangsmetall in der Oxidationsstufe Null vor. Durch TAMM et al. wurden in Bezug auf diese Syntheserouten die Begriffe der „high-oxidation-state route“ – ausgehend von  $\text{WCl}_6$  – und im Kontrast

dazu der „*low-oxidation-state route*“ – ausgehend von  $M(CO)_6$  – vorgeschlagen.<sup>[68]</sup> Die neue Syntheseroute verbindet die zuvor bekannten niedervalenten FISCHER-Carbinkomplexe der Form  $[Br(CO)_4M\equiv CR]$  mit der durch SCHROCK geprägten hochvalenten Alkylidineinheit. Diese wird nach einer Vorschrift von MAYR et al. durch die Oxidation mit Brom dargestellt.<sup>[36,69]</sup> Eine beispielhafte Synthese nach der „*low-oxidation-state route*“ ist in Schema 9 gezeigt.



Schema 9: Synthese der Alkylidinkomplexe **12** (M = Mo) und **13** (M = W) nach der „*low-oxidation-state route*“;  $O'BuF_6 = OC(CH_3)(CF_3)_2$ .

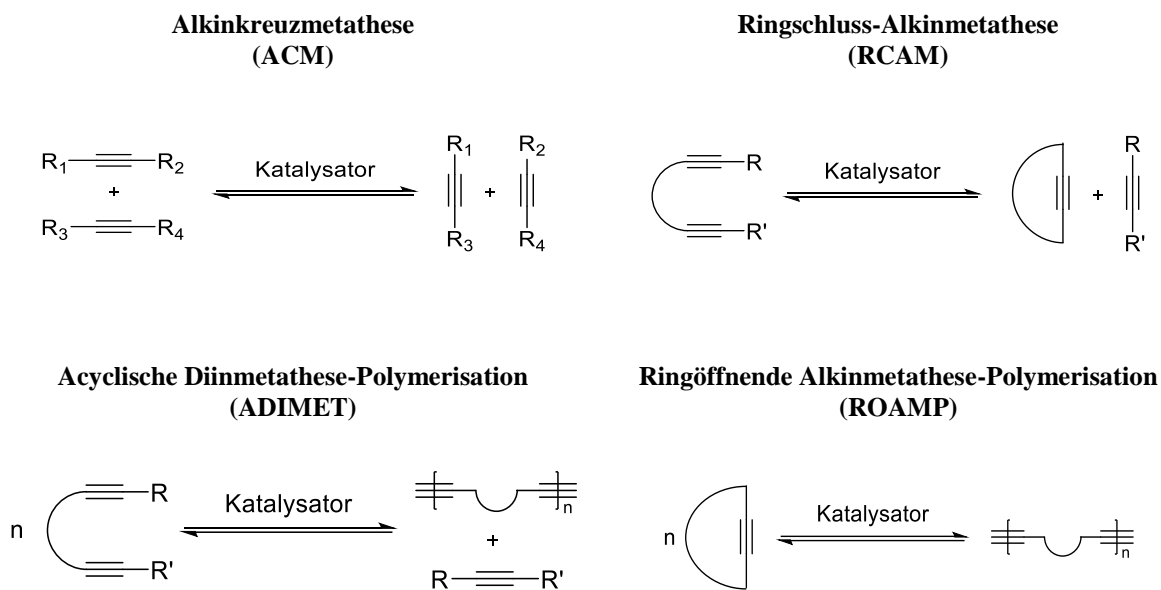
Es konnten über die „*low-oxidation-state route*“ jeweils die Molybdän- und Wolframkomplexe  $[R\equiv Mo(OC(CH_3)(CF_3)_2)_2 tBuImN]$  (**12**) und  $[R\equiv W(OC(CH_3)(CF_3)_2)_2 tBuImN]$  (**13**; a: R = Ph; b: R = Mes, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) gewonnen werden.<sup>[68,70]</sup> Mit Hilfe der „*high-oxidation-state route*“ wurde zusätzlich  $[tBuC\equiv W(OC(CH_3)(CF_3)_2)_2 tBuImN]$  (**14**) synthetisiert.<sup>[65]</sup> Jeder dieser neuartigen Komplexe zeigte hervorragende Aktivität in der katalytischen Metathese von Alkinen, sei es bereits bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur von 60 °C. TAMM et al. konnten zusätzlich zeigen, dass für **13b** eine erhöhte Komplexstabilität erreicht werden konnte, da auch nach kurzzeitiger Lagerung an Luft eine vergleichsweise hohe Aktivität beobachtet werden konnte.<sup>[70]</sup> Zum ersten Mal seit der Einführung des SCHROCK-Katalysators **4** war es nun also gelungen, wieder erfolgreich Wolframalkylidinkomplexe in der Alkinmetathese einzusetzen.

Im Allgemeinen ist zu sagen, dass bis zum heutigen Tag viele Alkinmetathesekatalysatoren des SCHROCK-Typs  $[RC\equiv MX_3]$  etabliert werden konnten. Das Spektrum an Liganden X reicht hierbei von Siloxiden  $(SiOR_3)$ ,<sup>[58,71,72]</sup> Imidazolin-2-Iminato-Liganden,<sup>[65,68,70]</sup> chelatisierenden

Phenolaten<sup>[73]</sup> bis zu fluorierten und nicht-fluorierten Alkoxiden.<sup>[38,65,70,74]</sup> Auch nicht symmetrische Komplexe mit Kombinationen der vorgestellten Liganden zeigen große Aktivität in der Alkinmetathese. Des Weiteren konnten auch Phosphoramino-Liganden ( $R_3PN^-$ ) in die Ligandensphäre integriert werden.<sup>[67]</sup> Neuere Arbeiten befassen sich mit der zusätzlichen Koordination von NHCs am zentralen Übergangsmetall.<sup>[75]</sup> Für die verschiedenen Komplexe wurde zudem ein breiter Anwendungsbereich erschlossen, welcher nicht nur die organische Synthesechemie und insbesondere die Ringschlussmetathese in der Naturstoffsynthese einschließt,<sup>[76,77]</sup> sondern auch die Polymersynthese<sup>[78]</sup> und die Erschließung supramolekularer Strukturen beinhaltet.<sup>[56,79]</sup> Zusätzlich konnten zahlreiche Metallacyclobutadiene isoliert und zumindest NMR-spektroskopisch belegt werden, was den von KATZ vorgeschlagenen Mechanismus eindrucksvoll bestätigen konnte.<sup>[65,80,81]</sup> Nichtsdestotrotz steht die Synthese eines aktiven und luftstabilen unimolekularen Alkinmetathesekatalysators, welcher keine Additive oder chemische Aktivierung benötigt, weiterhin aus.

### 1.2.2 Katalytische Metathese von Alkinen

Im Vergleich zur Olefinmetathese, welche nur bedingt *cis/trans*-Selektivität bei der Neuknüpfung der Doppelbindung aufweist,<sup>[82]</sup> ist es möglich, über die Alkinmetathese mit anschließender Hydrierung der Dreifachbindung selektiv die gewünschten isomeren Etheneinheiten zu generieren.<sup>[53]</sup> Natürlich sind auch andere Folgereaktionen wie Hydroborierung oder –stannylierung ebenso wie Additionsreaktionen möglich.<sup>[83,84]</sup> Grundsätzlich wird zwischen vier Arten der Alkinmetathese unterschieden (Schema 10). Bei der einfachen Alkinkreuzmetathese (ACM) werden die Dreifachbindungen zweier unterschiedlicher Alkine aufgebrochen und anschließend so neu verknüpft, dass neue Alkine mit ausgetauschten Substituenten entstehen. Die ACM wird vor allem in der organischen Synthesechemie eingesetzt. Werden Dreifachbindungen eines Moleküls intramolekular miteinander verknüpft, so erfolgt eine Ringschluss-Alkinmetathese (RCAM), welche besonders bei der Naturstoffsynthese eine Rolle spielt. Aus einem  $\alpha,\omega$ -Diin entsteht unter Abspaltung eines kleineren Alkins ein cyclisches Alkin.



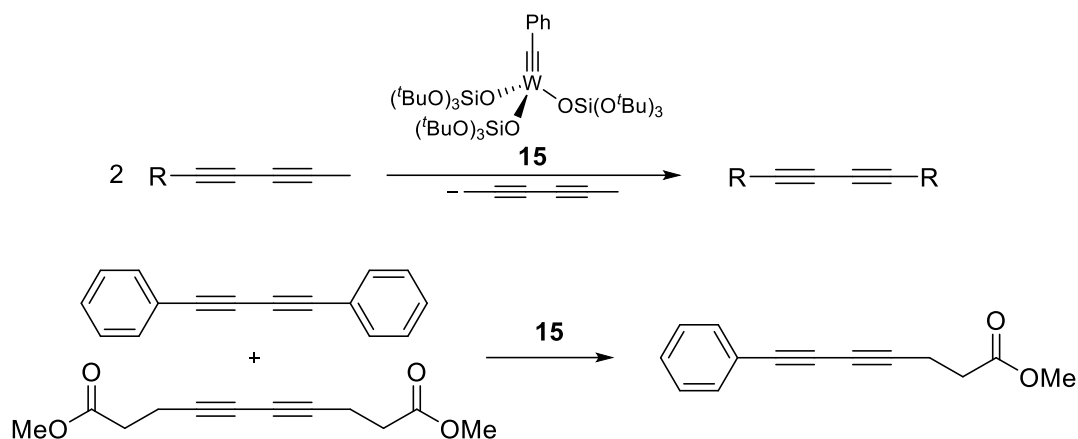
Schema 10: Grundarten von Alkinmetathesereaktionen.

Des Weiteren gibt es – wie auch bei der Olefinmetathese – Alkinpolymerisationsreaktionen. Hierbei können einerseits, wie bei der Acyclischen Diinmetathese-Polymerisation (ADIMET) zu sehen, Polymerketten aus linearen Diinen aufgebaut werden. Diese Metathesereaktion ist eng verwandt mit der RCAM, da sie die gleichen Monomerbausteine verwendet. Polymerisation tritt jedoch in konzentrierter Lösung auf oder wenn der resultierende Ring eine zu große Ringspannung erfahren würde. Je nach Reaktionsbedingungen können Polymere oder Oligomere erhalten werden. Des Weiteren können Polymere in einer ringöffnenden Alkinmetathese-Polymerisation (ROAMP) auch aus cyclischen Alkinen gewonnen werden. Hierbei wird die Dreifachbindung des cyclischen Monomers aufgebrochen und schließlich an der Dreifachbindung eines zweiten Monomers zum linearen Polymer verknüpft. Die über Alkinmetathese gewonnenen Polymere finden vor allem in den Materialwissenschaften Anwendung.

Neben diesen klassischen Alkinmetathesereaktionen gibt es auch zwei Sonderfälle – die Metathese terminaler Alkine sowie die Metathese von substituierten 1,3-Butadiinen – welche besonders im Arbeitskreis TAMM untersucht werden. Im Jahr 2011 wurde erstmals der Katalysator  $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]$  (**15**) vorgestellt, welcher nicht nur einfache Alkine in einer Metathesereaktion umsetzen kann,<sup>[72]</sup> sondern ebenfalls in der Lage ist, substituierte 1,3-Pentadiene der Form  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CMe}$  selektiv in einer Diinmetathese-Reaktion zu symmetrischen 1,3-Butadiinen umzusetzen (Schema 11, oben).<sup>[85]</sup> Das bei der Reaktion auftretende 2,4-Hexadiin kann durch Anlegen eines verminderten Drucks oder Zugabe von Molekularsieb der Porengröße 5 Å

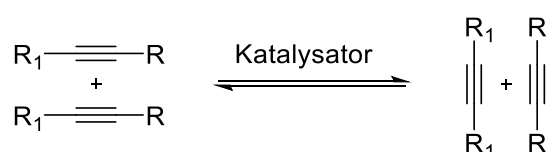


der Reaktion entzogen werden. Durch kupferkatalysierte Reaktionen konnten schon lange symmetrische 1,3-Butadiene synthetisiert werden,<sup>[86]</sup> mit **15** war es nun jedoch auch möglich, zwei symmetrische Diine in einer Diinkreuzmetathese-Reaktion (DYCM) ohne großen synthetischen Aufwand in die entsprechenden unsymmetrischen 1,3-Butadiene umzuwandeln (Schema 11, unten).<sup>[87]</sup> Weiterhin gab es eingehende Untersuchungen zum Mechanismus der Diinmetathese. Mit Hilfe von <sup>13</sup>C-markierten Alkylidinkomplexen konnten aufschlussreiche Ergebnisse erzielt werden.<sup>[85,88]</sup>



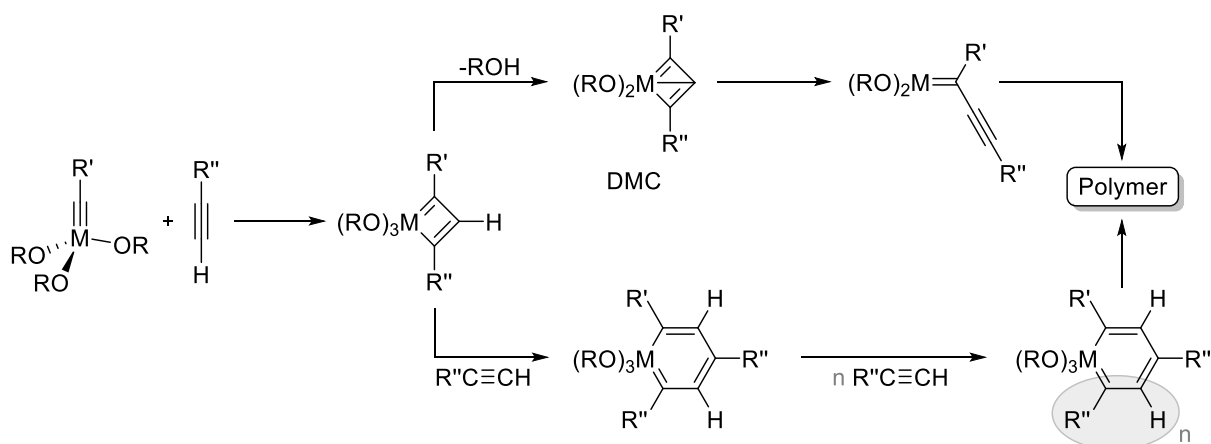
Schema 11: Schematische Darstellung der Diinmetathese mit Katalysator **15** (oben), ausgewählte DYCM-Reaktion mit Katalysator **15** (unten).

Bei der terminalen Alkinmetathese (TAM) wird ein terminales Alkin in einer Kreuzmetathesereaktion umgesetzt. Es können zwei Arten der ACM unterschieden werden. Werden zwei identische Alkine in einer Metathesereaktion umgesetzt, so wird von einer Selbstmetathese oder Homometathese gesprochen. Es bilden sich zwei symmetrische Alkine mit identischen Resten an der jeweiligen Dreifachbindung. Auch bei der von PENNELLA et al. beschriebenen „Disproportionierung“ von 2-Pentin handelt es sich um eine Homometathese. Da es sich bei der katalytischen Alkinmetathese um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, werden bei einer Homometathese die Substituenten an der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung so gewählt, dass eines der neu gebildeten Alkine einfach aus der Reaktion entfernt werden kann. Wird also ein terminales Alkin im Zuge einer Homometathese mit einem baugleichen Alkin verknüpft, so entsteht ein symmetrisches Alkin unter Abspaltung von Acetylen (Schema 12).



Schema 12: Homometathese interner ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und terminaler ( $\text{R} = \text{H}$ ) Alkine.

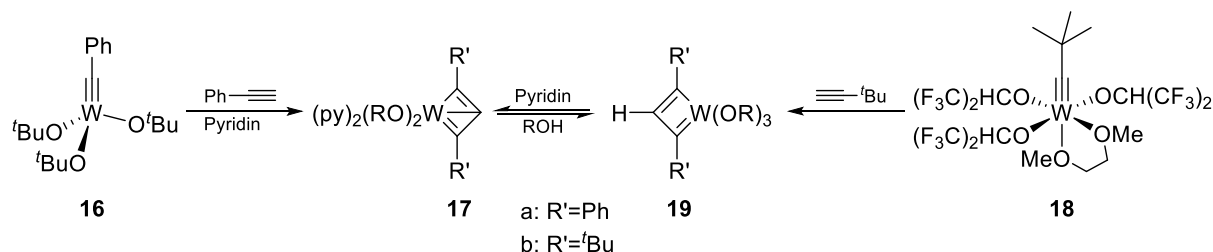
Aufgrund von häufig auftretenden Polymerisationsreaktionen – an Stelle der gewünschten TAM-Reaktion – findet diese Art der Metathese bis zum heutigen Zeitpunkt allerdings wenig praktische Anwendung. Es wurden vorher zumeist Methylalkine in Metathesereaktionen umgesetzt, sodass als Nebenprodukt flüchtiges und daher leicht abzutrennendes 2-Butin entsteht. Wie bereits in Schema 4 dargestellt, verläuft der Mechanismus der Alkinmetathese nach KATZ über eine Cycloaddition des Alkins an einen Metall-Alkylidinkomplex, wobei zunächst ein MCBD entsteht. Wird nun ein terminales Alkin verwendet, so befindet sich im Metallacyclus in  $\beta$ -Position ein Proton. Es ist hier nun möglich, unter Abspaltung des Protons und eines Liganden ein Deprotiometallacyclobutadien (DMC) auszubilden. Wie in Schema 13 dargestellt, können die DMCs eine Cycloreversion zu einem Metallcarbenkomplex erfahren, welche wiederum sehr gute Katalysatoren für die Polymerisierung von Alkinen darstellen.<sup>[89-91]</sup> Alternativ könnte auch ein weiteres Substratmolekül in das MCBD-Intermediat insertieren, was zu einer Ringerweiterung um das Metall führt. Auch hier kommt es bei weiteren Insertionsschritten zur Polymerisation des Substrats.<sup>[55,92]</sup>



Schema 13: Schematische Darstellung der Polymerbildung aus terminalen Alkinen über die Bildung von DMCs (oben) oder über den Ring-Erweiterungs-Mechanismus (unten).

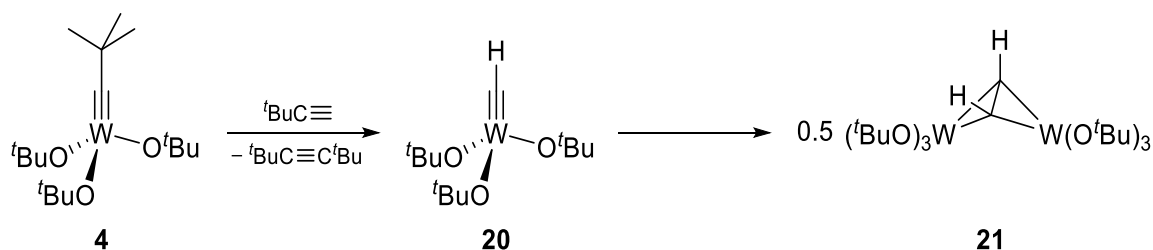
Dieses Phänomen – die Polymerisation terminaler Alkine unter Metathesebedingungen – wurde bereits in den 1980er Jahren beschrieben. SCHROCK et al. sagten 1981 nach der Polymerisation von 2-Butin durch **4** voraus, dass sich terminale Alkine unter den gleichen Bedingungen nicht in einer Metathesereaktion umsetzen lassen.<sup>[42]</sup> Einige Jahre später konnten sie sogar ausgehend von  $[PhC\equiv W(O^tBu)_3]$  (**16**) bei der Reaktion mit Phenylacetylen die Bildung eines DMC –  $[(py)_2(^tBuO)_2W(C_3R'_2)]$  (**17a**;  $R' = Ph$ ) – NMR-spektroskopisch beobachten (Schema 14).<sup>[93]</sup> Für den Komplex  $[^tBuC\equiv W(OCH(CF_3)_2)_3(dme)]$  (**18**;  $dme = 1,2$ -Dimethoxyethan) wurde gezeigt, dass der resultierende DMC **17b** ( $R' = ^tBu$ ) im Gleichgewicht mit seiner protonierten

MCBD Spezies **19b** ( $R' = t\text{Bu}$ ) liegt, allerdings konnte das Gleichgewicht bei Zugabe von Pyridin auf die Seite des DMC **17b** verschoben werden.<sup>[94]</sup> Es liegt somit nahe, dass elektronendonierende Moleküle die Ausbildung von DMCs und somit die Polymerisation terminaler Alkine begünstigen.



Schema 14: Darstellung und Gleichgewicht von MCBD und DMC.

MORTREUX et al. konnten schließlich in den 1990er Jahren erstmals terminale Alkine erfolgreich einer Metathesereaktion unterziehen. Unter Verwendung des Komplexes  $[t\text{BuC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  (**4**) von SCHROCK bei erhöhter Temperatur von 50–100 °C wurde zwar das gewünschte Metatheseprodukt beobachtet, allerdings trat auch sehr schnell die entsprechende Polymerisationsreaktion auf. Neben dem entsprechenden DMC konnten als Abbauprodukt des Katalysators das Wolframdimer  $\mu\text{C}_2\text{H}_2[\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$  (**21**) beobachtet werden. Die Dimerisierung erfolgt hierbei aus dem während der anfänglichen Metathesereaktion auftretenden Methylenidinkomplex  $[\text{HC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  (**20**) und ist in Schema 15 dargestellt.<sup>[89]</sup>

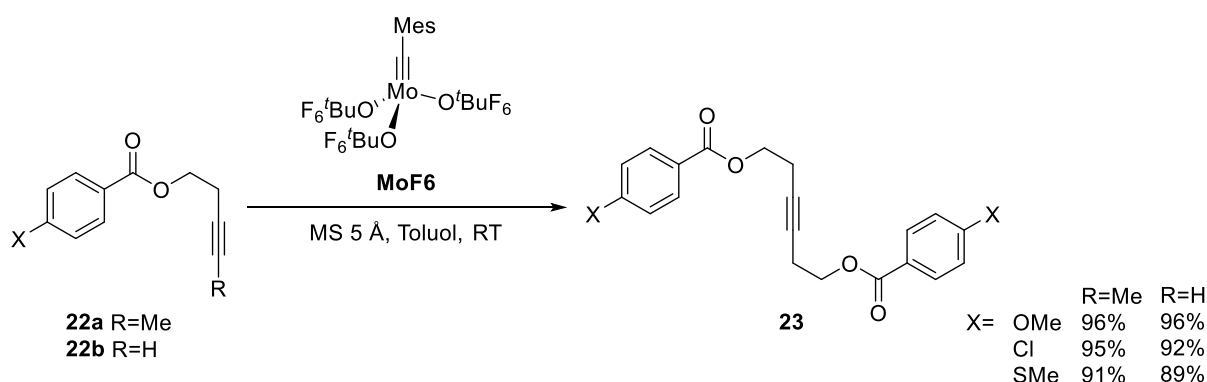


Schema 15: Bildung des bimolekularen Abbauproduktes **21**.

Da in koordinierenden Lösungsmitteln mehr Metatheseprodukt beobachtet werden konnte, führten MORTREUX et al. 2006 zusätzliche koordinierende Liganden am Wolfram ein, um die Metatheseaktivität der Komplexe für terminale Alkine zu steigern. Es konnten mit 4 mol% **4** und äquimolaren Mengen von Chinuclidin (chin) als Katalysator bei 80 °C in Toluol 80% des Metatheseprodukts von 1-Heptin bereits nach kurzer Zeit gaschromatografisch beobachtet werden. Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen konnten die postulierte aktive Spezies  $[\text{HC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{chin})]$  sowie ein durch die Koordination vom Chinuclidin stabilisierter MCBD

[(chin)(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>W(C<sub>3</sub>(H)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)] beobachtet werden. Leider konnten mit dem System **4**/Chinuclidin nur lineare terminale Alkine einer Metathesereaktion unterzogen werden. Phenylacetylen gab weiterhin polymere Produkte und mit *tert*-Butylacetylen konnte keine Reaktion beobachtet werden.<sup>[95]</sup>

Im Zuge der Darstellung des bereits erwähnten Komplexes **12b** via „low-oxidation-state route“ (Schema 9) waren TAMM et al. in der Lage, den Molybdänkomplex [MesC≡Mo{OC(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (**MoF6**) zu erhalten. Aufgrund des sterischen Einflusses der 2,4,6-Trimethylbenzylideneinheit konnte **MoF6** ohne stabilisierendes DME generiert werden. Es stellte sich heraus, dass **MoF6** nicht nur in der Lage war interne Alkine der Form RC≡CMe in einer Homometathesereaktion umzusetzen, sondern auch effektiv und selektiv bei Raumtemperatur die Metathese terminaler Alkine ermöglichte. Unter Verwendung von Molekularsieb (MS) der Porengröße 5 Å zur Entfernung des bei der Reaktion auftretenden Acetylens, konnten bei ausreichender Verdünnung die Produkte der TAM in hohen Ausbeuten von mindestens 90% bereits nach einer Stunde Reaktionszeit erhalten werden. Eine Beispielreaktion ist in Schema 16 dargestellt. Auch die RCAM ausgewählter Substrate ergab die gewünschten Metatheseprodukte in hohen Ausbeuten.<sup>[74]</sup>



Schema 16: Katalytische Homometathese interner (R = Me) und terminaler (R = H) Alkine mit **MoF6**.

Mit der Synthese von **MoF6** war es erstmals gelungen, einen zuverlässigen Katalysator für die TAM zu erhalten. Es gilt nun, dieses System weiter zu untersuchen, und einen unimolekularen Katalysator zu entwickeln, welcher nicht nur effektiv interne und terminale Alkine in einer Metathesereaktion umsetzen kann, sondern auch stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit ist. Kurz nach der Vorstellung von **MoF6** konnten auch FÜRSTNER et al. mit dem etablierten Katalysator **10** zeigen, dass dieser Komplex ebenfalls in der Lage ist, terminale Alkine – wenn auch mit geringeren Ausbeuten gegenüber **MoF6** – umzusetzen.<sup>[96]</sup> Zudem wurde die ACM

eines terminalen Alkins mit einem internen Alkin beschrieben und es konnten auch erste Naturstoffe durch TAM realisiert werden.<sup>[63,77]</sup>

### 1.3 Organometallchemie an Oberflächen

Im Zuge der voranschreitenden Industrialisierung und chemischen Forschung entwickelte sich schließlich das Feld der grünen und nachhaltigen Chemie immer weiter. Durch den immer größer werdenden Verbrauch an natürlichen Rohstoffen und die fortlaufende Entstehung von nicht verwertbaren Abfällen und ihre teilweise sehr komplexe Entsorgung, tritt die Entwicklung wiederverwendbarer Rohstoffe sowie von Recyclingstrategien und die Vermeidung von Gefahrstoffen immer mehr in den Vordergrund. In diesem Kontext spielen katalytische chemische Prozesse eine große Rolle.<sup>[97]</sup> Die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme bezieht sich größtenteils auf die Reduzierung der Katalysatorladungen und die Verwendung umweltfreundlicher Reaktionsmedien. Längst steht nicht mehr nur die effektive Umsetzung eines Substrats im Vordergrund. Auch die Umweltfreundlichkeit der Reaktion muss gegeben sein, um die Forschung auf einem Gebiet voranzutreiben. In diesem Zusammenhang beschrieb GLADYSZ 2001 nicht nur die „*ideale Synthese*“ und den „*idealen Katalysator*“, sondern auch den „*idealen wiederverwendbaren Katalysator*“.<sup>[98]</sup> Im Idealfall sollte ein Katalysator eine schnelle Initialisierung hervorrufen und eine unendliche Anzahl an Katalysezyklen durchlaufen können, was leider nicht der Realität entsprechen kann. Allerdings ist es möglich, mit Hilfe der Oberflächen Organometallchemie (*Surface Organometallic Chemistry* SOMC) Systeme zu entwickeln, die zum einen durch die Isolation aktiver Zentren auf der Oberfläche (*site isolation*) weniger anfällig insbesondere für bimolekulare Zersetzungsprozesse sind und zum anderen nach Abtrennung von der Reaktion erneut verwendet werden können. Zusätzlich eröffnet ein heterogenes Katalysatorsystem einen vielversprechenden Zugang zu industrieller Synthese. Auch das ZIEGLER-NATTA Verfahren<sup>[5,6]</sup> zur Polymerisation von Ethylen und die ersten Metathesereaktionen<sup>[12,31]</sup> wurden durch heterogene Systeme – zumeist Übergangsmetalloxide auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  – katalysiert. Es waren hier jedoch harsche Bedingungen wie hoher Druck und hohe Temperatur nötig, um die katalytische Reaktion zu initialisieren. Die heutige SOMC befasst sich also damit, gut definierte heterogene Katalysatorsysteme zu entwickeln, die beständig und recycelbar sind und bereits bei milden Bedingungen eine katalytische Reaktion hervorrufen. Im Folgenden sollen die grundlegenden Ideen der SOMC und ihre Anwendung auf die Entwicklung heterogener Katalysatoren für die Olefin- und Alkinmetathese diskutiert werden.

### 1.3.1 Grundlagen

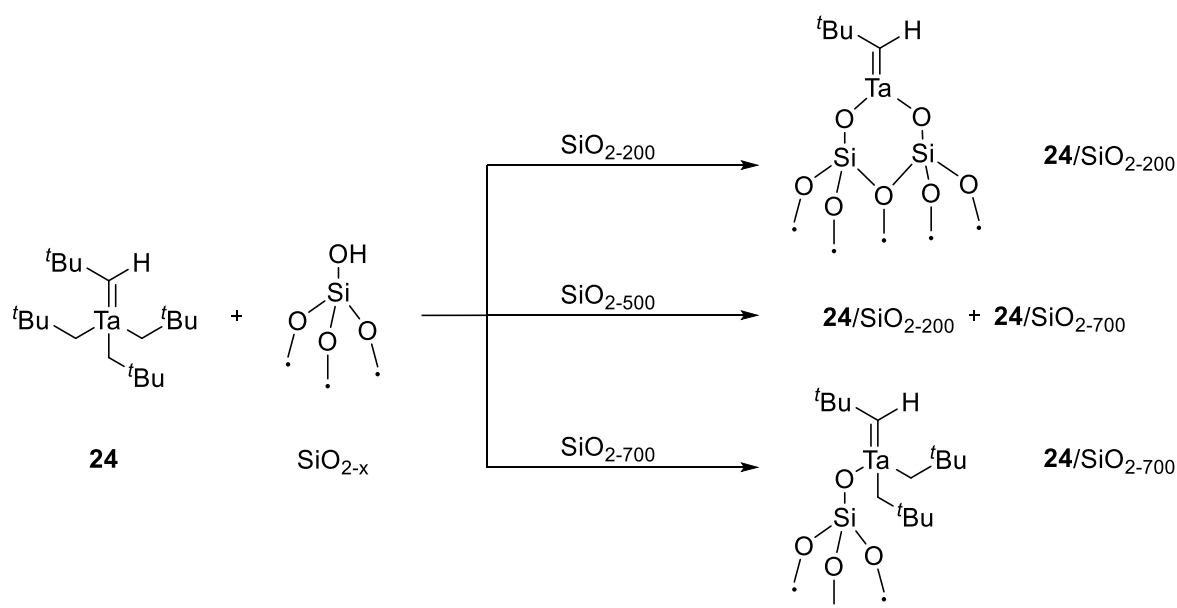
Auch wenn die heterogene Katalyse eine lange Geschichte aufweist, so findet sie dennoch heute in der synthetischen Chemie weniger Anwendung als die homogene Katalyse. Noch bevor 1835 erstmalig der Begriff der „Katalyse“ und eine erste Definition derselben durch BERZELIUS eingeführt wurde,<sup>[99]</sup> waren einige zumeist heterogen katalysierte Reaktionen bekannt. So fand die erste katalytische Dehydratisierung von Alkoholen 1783 an erhitztem Ton statt, die Zersetzung von Ammoniak an erhitzten Metallen wurde 1813 beschrieben und nur zehn Jahre später stellte DÖBEREINER die Verbrennung von Wasserstoff an Platinschwamm bei Raumtemperatur vor, was zur Entwicklung der ersten Feuerzeuge führte.<sup>[100]</sup> Die beschleunigende Wirkung eines Katalysators auf eine chemische Reaktion wurde schließlich durch Wilhelm OSTWALD erkannt, welcher für seine Arbeiten über Gleichgewichtsverhältnisse und Reaktionsgeschwindigkeiten 1909 den Nobelpreis für Chemie erhielt.<sup>[101]</sup>

Auch die ersten Metathesereaktionen fanden durch den Einsatz heterogener Katalysatoren statt.<sup>[12,31]</sup> Bei hohen Temperaturen konnte die tatsächliche aktive Spezies jedoch nie bestimmt werden, zusätzlich treten häufig Nebenreaktionen auf und die Lebenszeit der Katalysatoren ist eher gering. Dennoch wird die heterogene Katalyse vielfach in industriellen Prozessen eingesetzt, da die Katalysatoren einfach von den Reaktionsprodukten zu trennen sind. Durch die SOMC und somit die Entwicklung gut definierter Materialien wird dieses Feld seit einigen Jahrzehnten stetig weiterentwickelt. Der Vorteil der homogenen Katalyse besteht in dem Verständnis des Mechanismus auf molekularer Basis, sodass eine gezielte Entwicklung und Optimierung der Katalysatoren stattfinden kann. Die Abtrennung der Katalysatoren nach der Synthese gestaltet sich in vielen Fällen jedoch als schwierig, insbesondere unter Berücksichtigung von Grenzwerten von Metallen in den so gewonnenen Produkten. Die moderne SOMC kombiniert den Vorteil der gezielten Katalysatorentwicklung mit der einfachen Abtrennung eines heterogenen Systems, um strukturell gut definierte Systeme für die heterogene Katalyse zu erhalten.<sup>[97,100]</sup>

Die Oberfläche, auf welche die homogenen Systeme aufgetragen werden, variiert hierbei von einer Vielzahl an Metalloxiden zu Metallen – in Form von Nanopartikeln oder sogar Einkristallen – bis hin zu organischen Materialien.<sup>[102]</sup> Bereits in den 1960er Jahren gab es die Vermutung, dass auch heterogene Katalyse ein durch molekulare Phänomene kontrollierter Prozess ist.<sup>[103]</sup> Es dauerte jedoch weitere zehn Jahre, um die Felder der molekularen und der Oberflä-

chenchemie miteinander zu verbinden. So kam es in den 1970er Jahren vermehrt zu der Annahme, dass während einer heterogen katalysierten Reaktion Zwischenprodukte mit organometallischem Charakter auf der Oberfläche auftreten müssen. Es kam schließlich zu der Beschreibung solcher Hybridspezies als Oberflächen-Organometall-Fragment, was die Erforschung dieser Fragmente auf molekularer Ebene durch Verwendung von Modellsustanzen, welche die Oberfläche simulieren sollten, vorantrieb.<sup>[104,105]</sup> In den folgenden Jahrzehnten konnten durch die voranschreitende Entwicklung von neuen Methoden zur Oberflächenanalyse und –charakterisierung sowie durch das bessere Verständnis der Wechselwirkung von Oberfläche und Ligand eine Vielzahl an strukturellen Beweisen koordinativer Bindungen solcher Oberflächen-Organometall-Fragmente gefunden werden.<sup>[106,107]</sup> Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Metalloxidoberflächen sogar als Ligand in metallorganischen Verbindungen agieren können.<sup>[105]</sup> Um 1990 wurde somit erstmals der Begriff der *Surface Organometallic Chemistry* durch BASSET und UGO geprägt, in welcher eine Oberfläche als Ligand in Organometallverbindungen anzusehen ist.<sup>[108,109]</sup> Durch eine Vielzahl an Oberflächen – zumeist Metalloxide – welche aufgrund ihrer unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften als Donor- oder Akzeptorliganden mit einer oder mehreren Koordinationstellen in die Koordinationssphäre eines metallorganischen Komplexes eingebracht werden können, ergeben sich auf dem Gebiet der SOMC vielfältige Anwendungsmöglichkeiten der so erhaltenen heterogenen Komplexsysteme.<sup>[105,110]</sup> Zusätzlich konnten für thermisch vorbehandeltes Silica als Oberfläche verschiedene Konnektivitäten des molekularen Komplexes mit der Oberfläche beobachtet werden. Die Oberfläche des unbehandelten Silicas besteht aus Siloxaneinheiten ( $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ ) und freien Silanolgruppen ( $\equiv\text{SiOH}$ ). Durch das Erhitzen des Silicas erfolgt je nach verwendeter Temperatur eine partielle Dehydroxylierung. Unter Abspaltung von Wasser kondensieren benachbarte Silanolgruppen und bilden weitere Siloxaneinheiten. Je höher die Temperatur, umso mehr Silanolgruppen werden kondensiert, sodass bei einer thermischen Behandlung bei 700 °C schlussendlich isolierte Silanolgruppen auf der Oberfläche des resultierenden  $\text{SiO}_{2-700}$  vorhanden sind. Zusätzlich reduziert sich die Größe der Siloxanbrücken. Ab 800 °C kommt es schließlich zum Sintern der Oberfläche, es treten vermehrt viergliedrige Ringe bei gleichzeitiger Verringerung der Oberfläche auf. Auf einer Oberfläche von  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  können nach thermischer Behandlung bei 200, 500 oder 700 °C jeweils 2.6, 1.2 oder  $0.7 \pm 0.2$  freie Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$  gefunden werden.<sup>[108,111]</sup> Im Jahr 1995 wurde der erste auf  $\text{SiO}_{2-500}$  aufgebrachte Alkylidenkomplex  $[\text{'BuC}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{'Bu})_3]$  (**24**) vorgestellt.<sup>[112]</sup> Wie es für Tantalkomplexe zu erwarten war, zeigte das geträgerte Material keine katalytische Aktivität in Metathesereaktionen.<sup>[113]</sup> Es konnten

nach der Reaktion von **24** mit  $\text{SiO}_{2-500}$  neben den Monosiloxy- auch die Bissiloxyoberflächenspezies beobachtet werden (Schema 17). BASSET et al. zeigten schließlich nur wenige Jahre später, dass die thermische Vorbehandlung des verwendeten Silicas einen Einfluss auf die Koordination der molekularen Komplexe an die Oberfläche hat. Unter Verwendung von  $\text{SiO}_{2-700}$  konnte selektiv der einfach an die Oberfläche gebundene Komplex  $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(=\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2]$  (**24**/ $\text{SiO}_{2-700}$ ) gewonnen werden. Wird als Oberfläche bei 200 °C vorbehandeltes Silica  $\text{SiO}_{2-200}$  verwendet, so wird ausschließlich der Bissiloxykomplex  $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(=\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})]$  (**24**/ $\text{SiO}_{2-200}$ ) erhalten.<sup>[108,114]</sup>



Schema 17: Darstellung der auf Silica aufgebrachten Tantal-Alkylidenkomplexe **24**/ $\text{SiO}_{2-x}$ , bei unterschiedlichen Temperaturen vorbehandeltes Silica ergibt unterschiedliche Oberflächenspezies.

### 1.3.2 Heterogene Katalysatorsysteme für die katalytische Alkinmetathese

Wie bereits in den Kapiteln 1.1 und 1.2 erwähnt, beruht die Entdeckung sowohl der Olefin- als auch der Alkinmetathese auf der Beobachtung heterogen katalysierter Reaktionen. Unter Verwendung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{SiO}_2$  oder  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  konnte die Disproportionierung von Olefinen beziehungsweise Alkinen nachgewiesen werden.<sup>[12,31]</sup> Es konnte später gezeigt werden, dass Metall-Alkylidenkomplexe für die katalytische Umsetzung von Olefinen benötigt werden.<sup>[14]</sup> Schon früh wurde auch angestrebt, definierte heterogene Katalysatoren für die Olefinmetathese zu entwickeln. Erste Arbeiten hierzu beschreiben Molybdän- oder Wolframallyl-Komplexe, welche auf Metalloxiden geträgert wurden. Auch die Immobilisierung von  $\text{WMe}_6$  auf Silica wurde unternommen.<sup>[115]</sup> Ebenso wurde der von SCHROCK für die Alkinmetathese entwickelte



Komplex **4** mit Silica zur Reaktion gebracht. Für den resultierenden heterogenen Katalysator, welcher gute Aktivität in der Olefinmetathese zeigte, konnte – wie für die anderen genannten – kein Metall-Alkyidenkomplex mit spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden.<sup>[116]</sup> Im Vergleich zu den geträgerten Allylkomplexen oder  $\text{WMe}_6/\text{SiO}_2$  konnte für **4**/ $\text{SiO}_2$  jedoch eine gute Aktivität in Olefinmetathesereaktionen beobachtet werden.<sup>[117]</sup> Für die Komplexe  $[\text{tBuC}\equiv\text{M}(\text{CH}_2\text{tBu})_2]/\text{SiO}_{2-700}$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  **25a**/ $\text{SiO}_{2-700}$ ;  $\text{M}=\text{W}$  **25b**/ $\text{SiO}_{2-700}$ ) konnten schließlich die Oberflächen-Alkylidinkomplexe spektroskopisch nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz zeigten sowohl der Molybdän- als auch der Wolframkomplex gute Aktivität in der Olefinmetathese, auch wenn die aktiven Spezies nicht gefunden werden konnten. Es steht weiterhin aus, für diese Systeme einen Oberflächen-Alkyidenkomplex zu beweisen.<sup>[108,116-118]</sup> Mit der Entdeckung, dass  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  Olefine bereits bei tieferer Temperatur von 35-100 °C in einer Metathesereaktion umsetzen kann, begann schließlich verstärkt die Entwicklung rheniumbasierter Katalysatoren.<sup>[117]</sup> Im Jahr 2001 konnte schließlich der definierte Komplex  $[\text{tBuC}\equiv\text{Re}(=\text{CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]/\text{SiO}_{2-700}$  (**26**/ $\text{SiO}_{2-700}$ ) realisiert werden.<sup>[119,120]</sup> Dieser heterogene Katalysator zeigte gute katalytische Aktivität in der Olefinmetathese, welche die von ähnlichen homogenen Systemen sogar überstieg.<sup>[121,122]</sup>

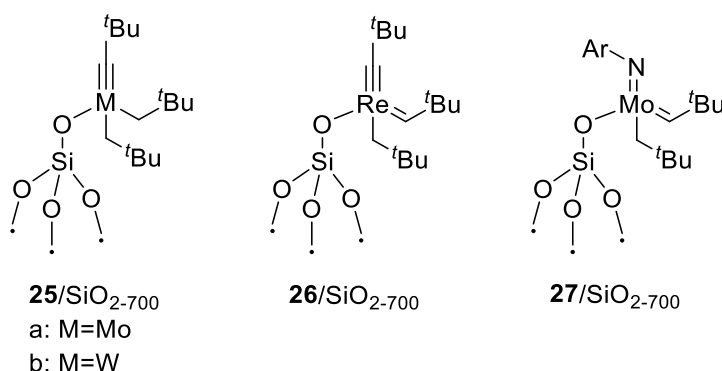


Abbildung 2: Darstellung der ersten aktiven gut definierten heterogenen Katalysatoren für Olefinmetathese-Reaktionen;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ .

In den frühen 2000er Jahren war es ebenfalls gelungen, durch SOMC den heterogenen Katalysator  $[\text{Mo}(=\text{NAr})(=\text{CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]/\text{SiO}_{2-700}$  (**27**/ $\text{SiO}_{2-700}$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ ) zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren, welcher dem in der Olefinmetathese sehr effektiven von SCHROCK entwickelten homogenen Katalysator **I** ähnelt (s. Kapitel 1.1). Auch wenn der geträgerte Komplex eine hohe Aktivität in der Olefinmetathese zeigte, so war diese dennoch geringer als für den homogenen Komplex **I** beobachtet.<sup>[17,123]</sup> Es konnten in den letzten Jahrzehnten

durch die stete Entwicklung auf dem Gebiet der SOMC viele weitere heterogene Katalysatoren für die Olefinmetathese entwickelt werden.<sup>[97,124]</sup>

Auch auf dem Gebiet der heterogenen Alkinmetathese konnten einige wenige Katalysatoren realisiert werden. Jedoch verläuft die Entwicklung ebenso wie auf dem Gebiet der homogenen Alkinmetathese langsamer als im Bereich der Olefinmetathese. Der bereits vorgestellte Rheniumkomplex **26**/SiO<sub>2-700</sub> zeigte aufgrund der ebenfalls im Molekül auftretenden Alkylidineinheit Aktivität in der Metathese von 2-Pentin. Bei Raumtemperatur konnte bereits nach 20 Minuten die Einstellung des Gleichgewichts beobachtet werden.<sup>[119]</sup> Für den Wolframkomplex **25b**/SiO<sub>2-700</sub>, welcher gute Aktivität in der Olefinmetathese zeigte,<sup>[116]</sup> konnte lediglich eine stöchiometrische Reaktion mit Alkinen erreicht werden.<sup>[125]</sup>

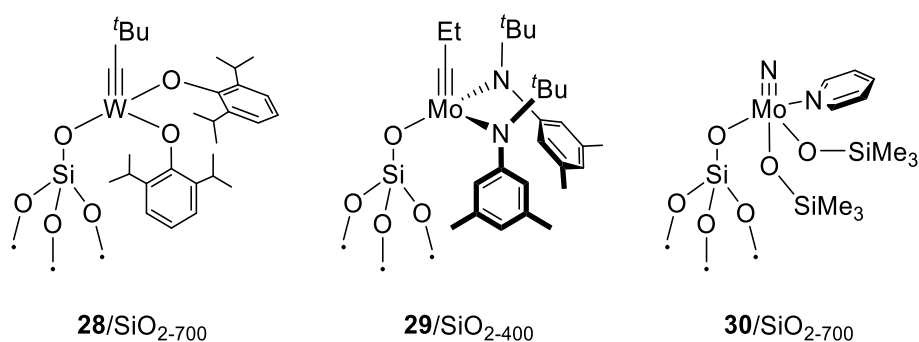


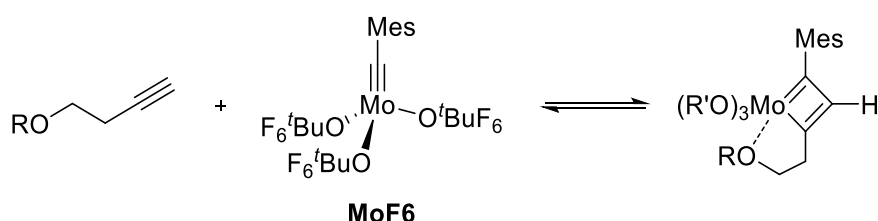
Abbildung 3: Heterogene Katalysatoren für die Alkinmetathese.

Es liegt hier die Vermutung nahe, dass sich der für die Olefinmetathese essentielle Metall-Alkylidenkomplex durch  $\alpha$ -H-Eliminierung eines der Alkyl liganden bildet. Um dies zu umgehen und somit einen Zugang zu heterogen katalysierter Alkinmethathese zu erhalten, ersetzten BASSET et al. die Alkyl liganden durch Phenolatliganden, welche sich in der Alkinmetathese bereits bewährt hatten (s. Kapitel 1.2). Der resultierende Komplex [tBuC≡W(ODIPP)<sub>2</sub>]/SiO<sub>2-700</sub> (**28**/SiO<sub>2-700</sub>, DIPP = 2,6-Diisopropylphenyl; Abbildung 3) zeigte tatsächlich eine hohe Aktivität gegenüber Alkinen und konnte 2-Pentin bereits bei Raumtemperatur – besser jedoch bei 80 °C – zu 2-Butin und 3-Hexin umsetzen. Im Gegensatz zu den bereits bekannten homogenen Katalysatoren trat bei der Katalyse mit dem heterogenen System keine Oligomerisierung oder Polymerisation des Substrats auf.<sup>[125]</sup> Ähnliches konnte für den auf Silica aufgetragenen Propylidinkomplex [EtC≡Mo{NAr(tBu)}<sub>2</sub>]/SiO<sub>2-400</sub> (**29**/SiO<sub>2-400</sub>, Ar = 3,5-Dimethylphenyl; Abbildung 3) beobachtet werden. Für eine Vielzahl an Substraten konnte bei Raumtemperatur in weniger als einer Stunde das Gleichgewicht erreicht werden. Auch ein erneutes Beladen des

heterogenen Systems führte mit drei aufeinander folgenden Katalysen zu vergleichbarem Umsatz des Substrats. Der molekulare Komplex **8**/Et hingegen zeigte erst nach Aktivierung mit Phenolen Aktivität in der Alkinmetathese (Vergleich Kapitel 1.2).<sup>[126]</sup> Auch der durch GAUVIN et al. realisierte Nitridokomplex  $[\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OSiMe}_3)_2(\text{py})]/\text{SiO}_{2-700}$  (**30**/SiO<sub>2-700</sub>; Abbildung 3) zeigte bei 80 °C gute katalytische Aktivität in der Metathese von 4-Decin. Für das elektronenreichere 1-Phenyl-1-Propin waren höhere Temperaturen von 110 °C für vergleichbare Katalyseergebnisse nötig, jedoch konnte die Aktivität durch die Zugabe einer Lewis-Säure ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) weiter gesteigert werden.<sup>[127]</sup> Auch wenn durch die rasche Entwicklung der SOMC einige sehr effektive Katalysatoren für die Olefinmetathese gewonnen werden konnten, ist zu erkennen, dass sich die Entwicklung entsprechender heterogener Katalysatoren für die Alkinmetathese weiterhin am Anfang befindet. Das frühe Stadium der Erforschung dieses Gebietes wird sicherlich noch zu vielen interessanten Ergebnissen führen.

## 1.4 Zielsetzung

Durch die Synthese von **MoF6** und seiner außerordentlich hohen Aktivität für die TAM ergab sich ein erhebliches Forschungspotenzial auf diesem Gebiet. Da es nun möglich war, zuverlässig und effektiv terminale Alkine in einer Metathesereaktion umzusetzen, galt es diese Reaktion näher zu erforschen. Zuvor wurden durch TAMM et al. hauptsächlich  $\beta$ -propargylische Gruppen ( $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ) – aufgrund der Häufigkeit dieses Motivs in Naturstoffen – in der TAM eingesetzt. Es gilt hier also die Metatheseaktivität von **MoF6** für weitere funktionelle Gruppen zu überprüfen und auszuschließen, dass die  $\beta$ -propargylische Position essentiell für eine effektive TAM ist. Bei genauer Betrachtung des MCB-Intermediats kann eine Stabilisierung des Übergangsmetalls durch den Sauerstoff der funktionellen Gruppe vermutet werden (Schema 18).



Schema 18: Mögliche Stabilisierung des MCB bei der Reaktion von **MoF6** mit einem  $\beta$ -propargylischen System.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich also mit der Synthese und katalytischen Umsetzung neuer Substrate für die TAM. Besonders die Erweiterung der  $\beta$ -propargylischen Position soll untersucht werden, des Weiteren sind Substrate mit anderen Heteroatomen als Sauerstoff von großem Interesse. Zusätzlich wird die ACM durch **MoF6** von bekannten und neuen Substraten untersucht.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und katalytische Aktivität von neuen Alkinmetathesekatalysatoren diskutiert. Bereits in frühen Arbeiten von SCHROCK et al. wurde beobachtet, dass die Liganden X in einem System  $[\text{RC}\equiv\text{MX}_3]$  einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität der resultierenden Komplexe haben können.<sup>[45-47,65,70,74,128]</sup> Es soll hier am Beispiel von **MoFn** ( $n = 0, 3, 6$ ; Abbildung 4) der elektronische Einfluss unterschiedlich fluorierter Alkoxidliganden untersucht werden.

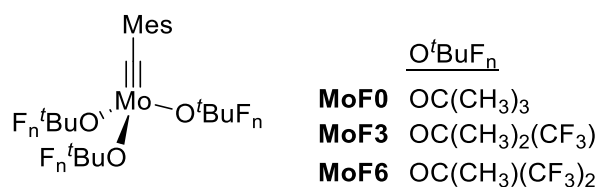


Abbildung 4: Neue Katalysatoren für die Alkinmetathese mit variierendem Fluorierungsgrad der Alkoxidliganden.

Im Rahmen verschiedener Kooperationsprojekte wird **MoF6** schließlich in der TAM in einer Naturstoffsynthese untersucht. Des Weiteren werden die Komplexe **MoFn** mit Hilfe von SOMC auf teilweise dehydroxyliertes Silica (SiO<sub>2-700</sub>) aufgebracht. Die so gewonnenen heterogenen Katalysatorsysteme werden ebenfalls auf ihre katalytische Aktivität in ausgewählten Metathesereaktionen untersucht.



## 2 Ergebnisse und Diskussion

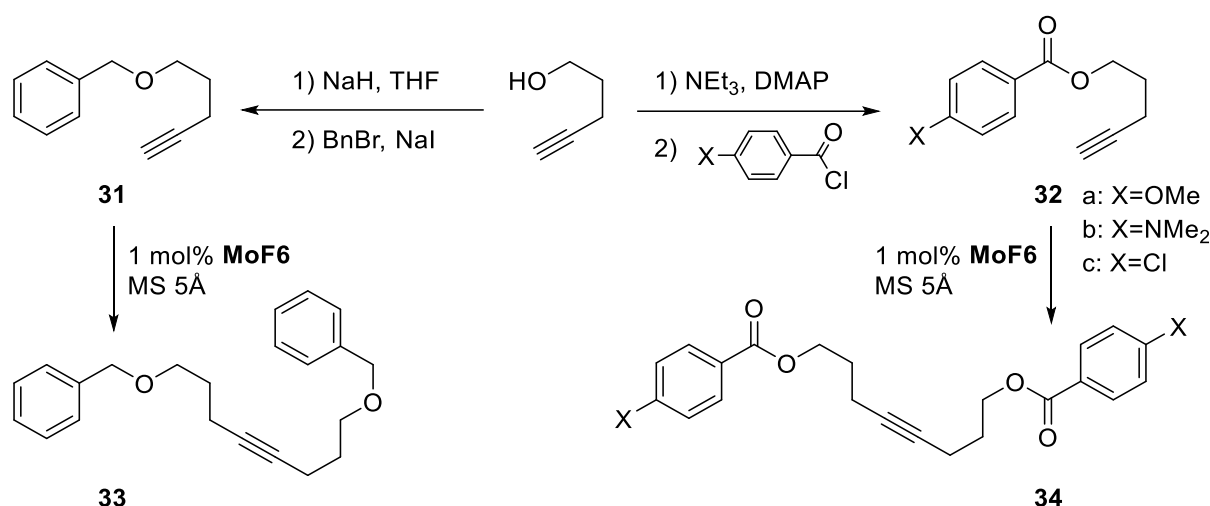
### 2.1 Neue Substrate für die terminale Alkinmetathese

Vor der Entwicklung von **MoF6** und dem damit verbundenen Zugang zur effektiven und reproduzierbaren Metathese terminaler Alkine wurden in der organischen Synthesechemie hauptsächlich interne Alkine der Form  $\text{RC}\equiv\text{CMe}$  verwendet. Unter Berücksichtigung des KATZ-Mechanismus tritt in diesem Fall als abtrennbares Nebenprodukt 2-Butin auf. In den Anfängen der Alkinmetathese wurde das gasförmige Nebenprodukt durch eine erhöhte Reaktionstemperatur oder Verringerung des Drucks aus der Gleichgewichtsreaktion entfernt. MOORE et al. entwickelten 2004 eine Methode, bei der der Rest R besonders groß war, sodass das entstehende Nebenprodukt  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  durch Niederschlagsbildung der Reaktion entzogen werden konnte.<sup>[129]</sup> Durch FÜRSTNER et al. wurde schließlich im Jahr 2010 die Molekularsiebmethode eingeführt.<sup>[71]</sup> Das der Reaktion beigesetzte gepulverte Molekularsieb – zumeist mit einer Porengröße von 5 Å – absorbiert entstehendes 2-Butin und entfernt das Nebenprodukt so aus der Reaktion. Die Gleichgewichtsreaktion wird somit auf die Seite der gewünschten Metatheseprodukte verschoben. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde die Molekularsiebmethode zur Absorption von 2-Butin und Acetylen verwendet. Ein weiterer Vorteil des Molekularsiebs ist, dass auch geringe Spuren Wasser, welche im eingesetzten Substrat eingeschlossen sein können, entfernt werden. Folgend soll die katalytische Aktivität von **MoF6** in Bezug auf neue Substrate diskutiert werden. Es wurde hierfür eine Reihe an Pentinylsystemen  $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$  analog zu den bisher verwendeten Butinylsystemen  $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$  als Substrate getestet. Des Weiteren wird die ACM dieser und bereits bekannter Systeme mit Trimethylsilylacetylen  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  untersucht und auch der Einsatz metallorganischer Verbindungen als Substrat für die Alkinmetathese am Beispiel einiger Ferrocenderivate wird diskutiert.

#### 2.1.1 Pentinylsysteme

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde der Metathesekatalysator **MoF6** zunächst in der Metathese von Butinylsystemen getestet (Schema 16). Da das strukturelle Muster der  $\beta$ -propargylischen Einheit besonders gut für TAM geeignet zu sein scheint,<sup>[74]</sup> sollte der Einfluss dieser funktionellen Gruppe durch die Metathese anderer Modellsubstrate untersucht werden. Es wurde hierfür eine um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängerte Kohlenstoffkette und daraus resultierend die Metathese ausgewählter Pentinylsysteme gewählt. Das Ethersubstrat  $[\text{BnO}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**31**) sowie die *para*-substituierten Benzoessäureester  $[4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{C(=O)O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**32 a**: X = OMe; **b**: X = NMe<sub>2</sub>; **c**: X = Cl) lassen sich in simplen

Ethersynthesen nach WILLIAMSON oder nach der SCHOTTEN-BAUMANN Methode durch eine Veresterungsreaktion der entsprechenden Säurechloride darstellen (Schema 19).<sup>[74,130]</sup> Der Ether **31** konnte in guter Ausbeute von 86% aus der Reaktion von 4-Pentin-1-ol, welches zunächst durch NaH in das entsprechende Natriumsalz umgewandelt wurde, mit Benzylbromid erhalten werden. Auch die Ester **32** konnten in guten Ausbeuten von 67% (X = OMe), 72% (X = NMe<sub>2</sub>) und 97% (X = Cl) erhalten werden. Die Reaktion erfolgte hier aus den jeweiligen Säurechloriden mit 4-Pentin-1-ol unter Anwesenheit von NEt<sub>3</sub> und katalytischen Mengen DMAP. Die so erhaltenen Substrate **31** und **32** konnten eindeutig durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie sowie GC-MS Analyse bestätigt werden. Charakteristisch ist das Triplett für das terminale Proton im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 1.94 ppm (**31**) und 1.98 ppm (**32b**) mit kleinen Kopplungskonstanten von jeweils 2.7 Hz. Bei den Estern **32a** und **32c** überlagert das Signal leider mit dem Multiplett, welches durch die benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe hervorgerufen wird, sodass eine eindeutige Bestimmung der Kopplungskonstante nicht stattfinden kann.



Schema 19: Synthese der für die Metathese verwendeten Pentynylsubstrate **31** und **32** und die Homomethase zu den entsprechenden Dimeren **33** und **34** (a: X = OMe; b: X = NMe<sub>2</sub>; c: X = Cl).

Für die katalytische Umsetzung der Substrate wurde jeweils eine Toluollösung des entsprechenden Substrats (21 mM) mit MS 5Å vorbereitet, zu welcher der Katalysator **MoF6** (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Um die katalytische Aktivität von **MoF6** auf die Pentynylsysteme abzuschätzen, wurden zunächst GC-Versuche zur Umsatzbestimmung vorgenommen. Der Reaktion wurden nach bestimmten Zeitintervallen Proben von 0.25 mL entnommen, diese über wenig Silica filtriert und der Filterkuchen mit Et<sub>2</sub>O (1 mL) gewaschen. Als interner Standard wurde *n*-Decan verwendet. Die resultierenden Umsatz-Zeit-Diagramme sind



in Abbildung 5 dargestellt. Während die Umsatz-Kurven für den Ether **31** und den methoxy-substituierten Ester **32a** sehr ähnlich verlaufen, kann für den chloresubstituierten Ester **32c** eine langsamere Initialisierung bei ähnlichem Höchstumsatz beobachtet werden. Für jedes dieser Substrate wird bereits nach zehn Minuten ein hoher Umsatz von mehr als 90% erreicht. Der Einfluss des Substituenten wird besonders deutlich bei der Metathese des NMe<sub>2</sub>-Derivats **32b**. Nach deutlich langsamerer Initialisierung wird der Höchstumsatz erst nach zwei Stunden erreicht. Es wurden schließlich auch die isolierten Ausbeuten der Metathesereaktionen bestimmt. Erneut wurde eine Toluollösung des Substrats (21 mM) mit MS 5Å gerührt und schließlich der Katalysator **MoF6** (1 mol%) hinzugefügt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung zur Entfernung des Katalysators und des Molsiebs über Silica filtriert. Die Dimere **33** und **34** (Schema 19) konnten nach säulenchromatografischer Reinigung in guten Ausbeuten erhalten werden (**33** 85%, **34b** 77%, **34c** 88%). Diese Werte liegen nur geringfügig unter den bereits bekannten Ausbeuten für die analogen Butinylsysteme.<sup>[74,131]</sup> Lediglich für das methoxysubstituierte Produkt **34a** konnte eine geringere Ausbeute von 42% erhalten werden. Die geringere isolierte Ausbeute ist auf die schlechte Elution des Produktes **34a** bei der säulenchromatografischen Reinigung zurückzuführen.

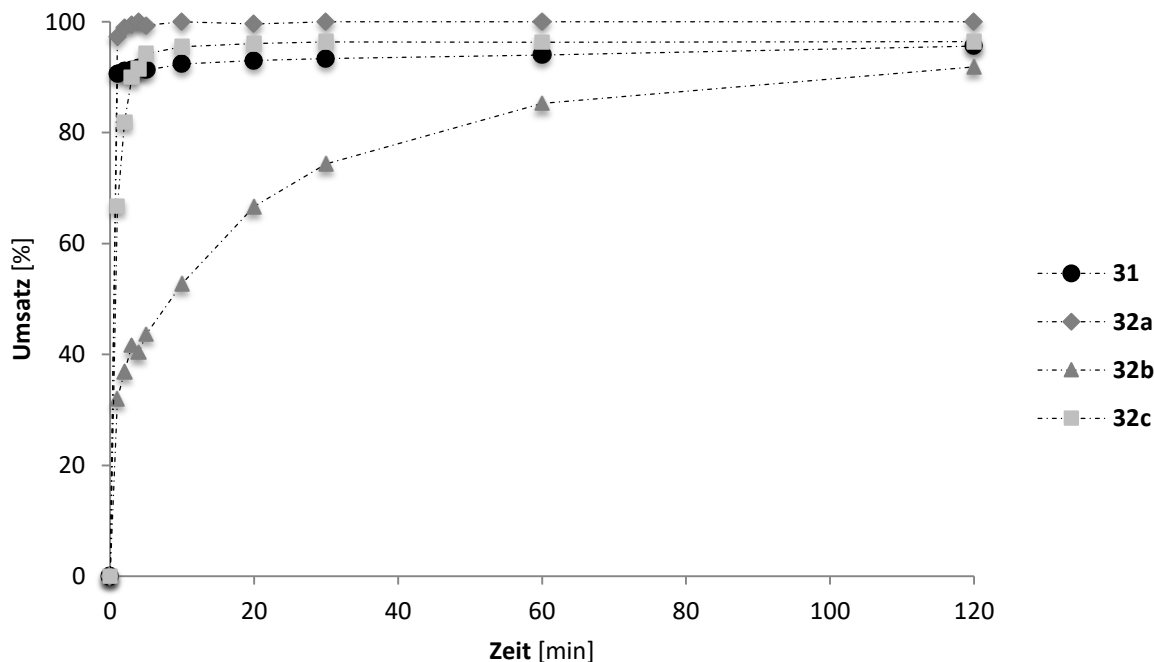
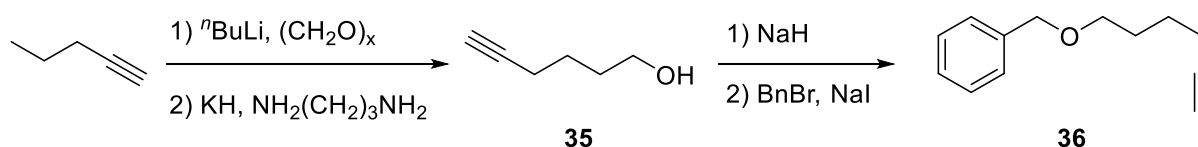


Abbildung 5: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **31** und **32**; Reaktionsbedingungen: **MoF6** 1 mol%, **31** oder **32** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5Å 250 mg, RT.

Allgemein ist zu sagen, dass beim Wechsel von der Butinyl- auf die Pentinylreihe kein Unterschied in der katalytischen Aktivität von **MoF6** festgestellt werden konnte. Lediglich die Aufarbeitung der Metatheseprodukte gestaltet sich für die Pentinylsysteme aufgrund von schnellerer Zersetzung auf Silica als komplizierter. Für das Homometatheseprodukt des Chlorosubstituierten Substrats **32c** konnte eine hohe Ausbeute von 88% durch Kristallisation erzielt werden. Insgesamt konnten die Dimere aus der Metathesereaktion der analogen Butinylderivate mit geringfügig höheren Ausbeuten erhalten werden.<sup>[74]</sup> Nichtsdestotrotz kann hier gezeigt werden, dass **MoF6** nicht auf das System der  $\beta$ -propargylischen Alkineinheit beschränkt ist. Auch die Metathese längerer Kohlenstoffketten – in diesem Fall einer  $\gamma$ -Propargyleinheit – kann durch den Katalysator **MoF6** realisiert werden.

### 2.1.2 Weitere Substrate

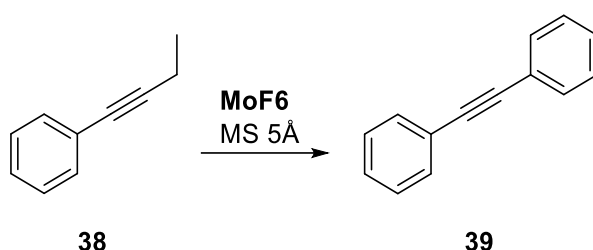
Nach der erfolgreichen Metathese der Pentinylsysteme sollte die Kohlenstoffkette um eine weitere  $\text{CH}_2$ -Einheit verlängert werden. Es wurde hierfür der Benzylether von 5-Hexin-1-ol in einer WILLIAMSON Ethersynthese dargestellt.<sup>[130]</sup> Der verwendete Alkohol  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**35**) wurde zuvor wie in Schema 20 dargestellt aus der Reaktion von 1-Pentin mit Paraformaldehyd mit anschließender Alkin-Zipper-Reaktion mit einer Ausbeute von 73% erhalten und konnte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie sowie GC-MS Analyse eindeutig bestimmt werden.<sup>[132,133]</sup>



Schema 20: Darstellung des Ethersubstrats **36** ausgehend von 1-Pentin.

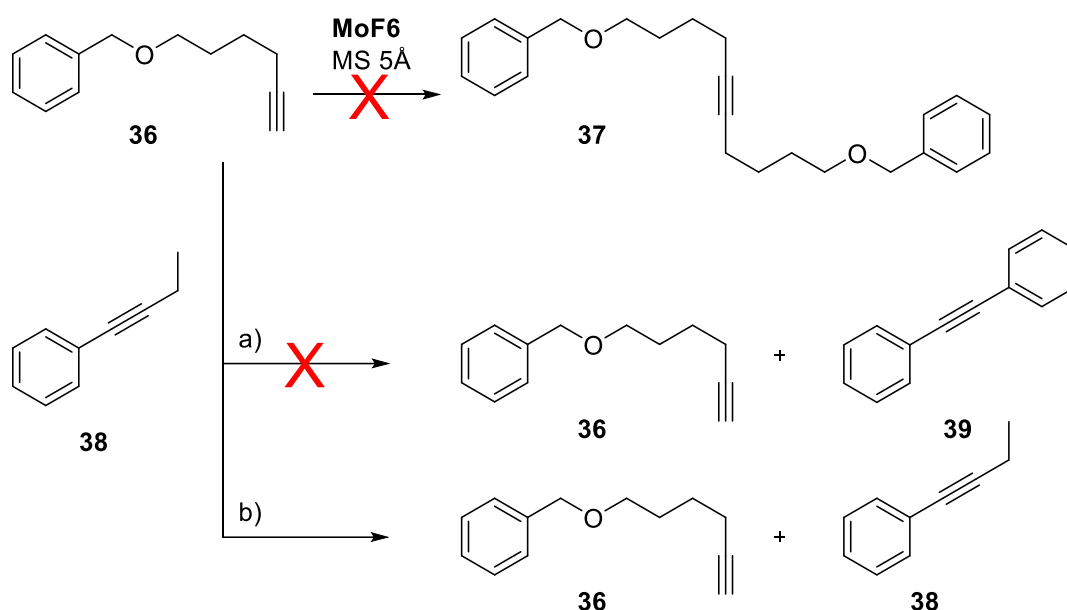
Im weiteren Verlauf sollte der entsprechende Benzylether  $[\text{BnO}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**36**) durch eine Veretherung des Alkohols mit Benzylbromid erreicht werden. Aufgrund der nicht vollständigen Umsetzung zum Produkt **36** und der dadurch erschwerten säulenchromatografischen Aufreinigung konnte hier lediglich eine Ausbeute von 50% erreicht werden. Verbindung **36** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR das für das terminale Proton charakteristische Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.95 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.7 Hz. Für die katalytische Umsetzung wurde eine Toluollösung von **36** (21 mM) mit MS  $5\text{\AA}$  vorgelegt und der Katalysator **MoF6** (1 mol%) hinzugefügt. Das resultierende GC-Experiment zeigte jedoch keinen Umsatz von **36** zum gewünschten Homometatheseprodukt **37**. Für eine Wiederholung des GC-Versuches

wurde **36** vor der Reaktion über wenig Allox filtriert, um mögliche nicht durch NMR oder GC-MS detektierbare Verunreinigungen zu entfernen. Leider konnte auch bei erneuter katalytischer Umsetzung kein Verbrauch des Substrates **36** festgestellt werden. Um zu überprüfen, ob das Substrat an sich inaktiv ist oder aber den Katalysator **MoF6** deaktiviert, wurde ein Kontrolllexperiment mit Hilfe von 1-Phenyl-1-butin (**38**) durchgeführt, welches in einer standardmäßig durchgeführten Metathesereaktion mit **MoF6** mit einer Ausbeute von 96% unter Abspaltung von 3-Hexin zum Dimer Tolan (**39**) umgesetzt werden konnte (Schema 21).



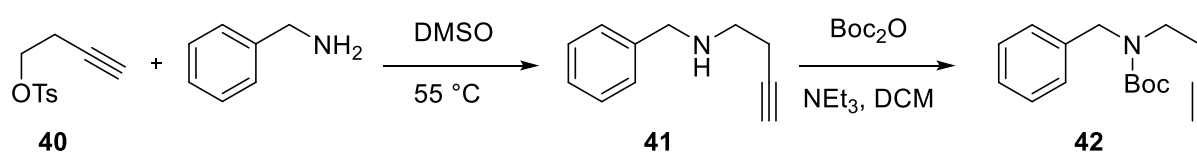
Schema 21: Metathese von 1-Phenyl-1-butin zum Homometatheseprodukt Tolan.

Es wurde für das Kontrolllexperiment erneut die Metathese des Ethers **36** angestrebt, wobei nach zwei Stunden eine Probe für die GC-MS Analyse entnommen wurde und ein Äquivalent 1-Phenyl-1-butin hinzugefügt wurde (Schema 22). Die Reaktion wurde erneut gaschromatografisch nach einer, zwei, vier und 24 Stunden untersucht. In keiner der entnommenen Proben konnte ein Homo- oder Kreuzmetatheseprodukt beobachtet werden. Die Anwesenheit von **36** führte folglich zur Deaktivierung des Katalysators **MoF6**, sodass die Umsetzung von **38** zu **39** nicht realisiert werden konnte. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass für eine erfolgreiche Metathese eines Ethers eine gewisse räumliche Nähe des Sauerstoffs zur in der Alkinmetathese umzusetzenden Dreifachbindung vorhanden sein muss, beziehungsweise im Vergleich mit 1-Phenyl-1-butin ein elektronenreiches Alkin notwendig ist. Leider konnte ein Zersetzungs- oder Deaktivierungsprodukt weder isoliert noch durch stöchiometrische NMR-Experimente von **MoF6** und **36** identifiziert werden.



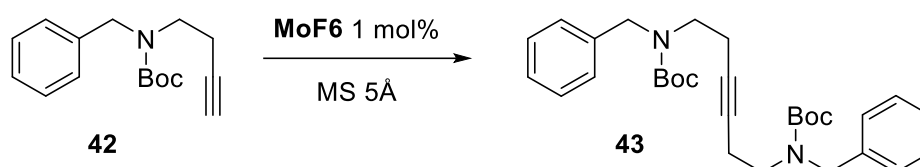
Schema 22: Kontrollexperiment zur Umsetzung von **36** unter Verwendung von **38**; die Homomethatheseprodukte **37** und **39** konnten nicht beobachtet werden; a) inaktives Substrat; b) Deaktivierung des Katalysators.

Neben den bereits vorgestellten Ether-Alkinen sollte auch die Kompatibilität von **MoF6** mit Verbindungen, die andere Heteroatome enthalten, untersucht werden. Aufgrund des häufigen natürlichen Vorkommens von Stickstoffverbindungen wurde hierfür die Synthese eines Alkinamins sowie eines Amids angestrebt. Da sich bereits bei den Sauerstoffverbindungen die  $\beta$ -propargylische Gruppe als Alkinquelle bewährt hatte, wurde diese auch bei der Synthese der Aminverbindung  $[\text{BnN}(\text{Boc})(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**42**) eingesetzt. Zur Generierung einer guten Abgangsgruppe wurde 3-Butin-1-ol zunächst durch die Reaktion mit TsCl in das entsprechende Tosylat  $[(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(\text{O})_2)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**40**) mit einer Ausbeute von 95% umgewandelt.<sup>[134]</sup> Wie in Schema 23 dargestellt wurde anschließend die Reaktion von **40** mit Benzylamin durchgeführt.<sup>[135]</sup> Beide Reaktionspartner wurden 16 Stunden bei 55 °C in DMSO gerührt und nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung konnte das alkylierte Benzylamin  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**41**) mit einer Ausbeute von 71% als farbloses Öl gewonnen werden.



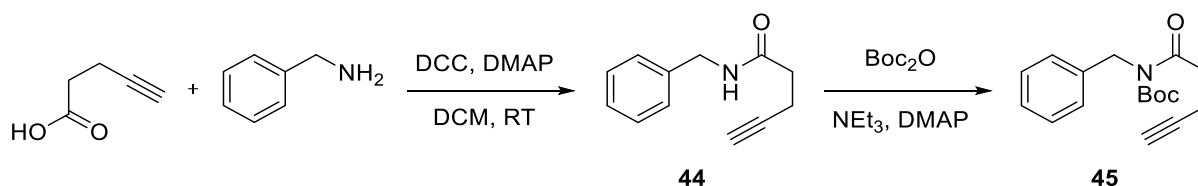
Schema 23: Synthese von **42** ausgehend von **40**.

Für die katalytische Metathese wurden zunächst die Verbindungen **40** und **41** als besonders herausfordernde Substrate gewählt. Aufgrund der hohen Koordinationsfähigkeit der Sulfonylgruppe in **40** sowie der ungeschützten Amingruppe in **41** wurde für diese Substrate keine Reaktion in einer Homometathese erwartet. Für die katalytische Umsetzung wurde das jeweilige Substrat mit MS 5Å gerührt, bevor der Katalysator **MoF6** (1 mol%) hinzugefügt wurde. Bei der Reaktion mit **40** konnte schnell eine Agglomeration des eingesetzten Molsiebs beobachtet werden. Gaschromatografische Untersuchungen der Reaktionsmischung gaben, ebenso wie eine GPC-Analyse nach der Aufarbeitung, kein zufriedenstellendes Ergebnis über die bei der Reaktion entstehenden Produkte. Auch FÜRSTNER et al. konnten bei der Metathese von **40** mit **10** als Katalysator lediglich ein nicht weiter charakterisiertes Polymerisationsprodukt beobachten.<sup>[136]</sup> Auch bei der Metathese von **41** konnte mit gaschromatografischen Methoden kein Umsatz beobachtet werden. Aufgrund der stark basischen Eigenschaften des freienamins und seiner hohen Nucleophilie liegt die Vermutung nahe, dass das Substrat **41** über das freie Amin an das elektrophile Molybdänatom des Komplexes **MoF6** koordiniert und somit den Katalysator deaktiviert. Durch die starke Koordination desamins ist die für die Metathese notwendige Ausbildung eines MCBDs nicht möglich. Um dennoch ein für die Alkinmetathese aktives Substrat zu erhalten, sollte die Amingruppe in **41** durch die Einführung einer *tert*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (Boc) geschützt werden (Schema 23).<sup>[135]</sup> Das freie Amin wurde mit einem leichten Überschuss an NEt<sub>3</sub> in Dichlormethan (DCM) vorgelegt, bevor Boc-Anhydrid (Boc<sub>2</sub>O, 1.2 Äquivalente) als DCM-Lösung hinzugegeben wurde. Nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte das geschützte Amin **42** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung in einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie.<sup>[137]</sup> Bei der anschließenden katalytischen Umsetzung von **42** mit **MoF6** (1 mol%), welche in Schema 24 dargestellt ist, konnte mit Hilfe von gaschromatografischer Analyse nach einer Stunde ein Umsatz des Eduktes **42** von 95% festgestellt werden. Es liegt also ein hoher Verbrauch des Substrates **42** vor, durch die GC-Analyse konnte jedoch weder das gewünschte Produkt **43** noch eine andere Verbindung identifiziert werden. Es liegt hier möglicherweise anstelle der Metathesereaktion eine Alkinpolymerisationsreaktion vor. Aufgrund der geringen Probenmenge konnten jedoch keine weiteren Analysen durchgeführt werden. Des Weiteren war eine Wiederholung des Versuchs aufgrund von geringen Substratmengen und fehlender Zeit nicht möglich.



Schema 24: Homometathese von **42** mit **MoF6**, Reaktionsbedingungen: Substrat **42** 0.25 mmol, MS 5 Å 250 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 12 mL.

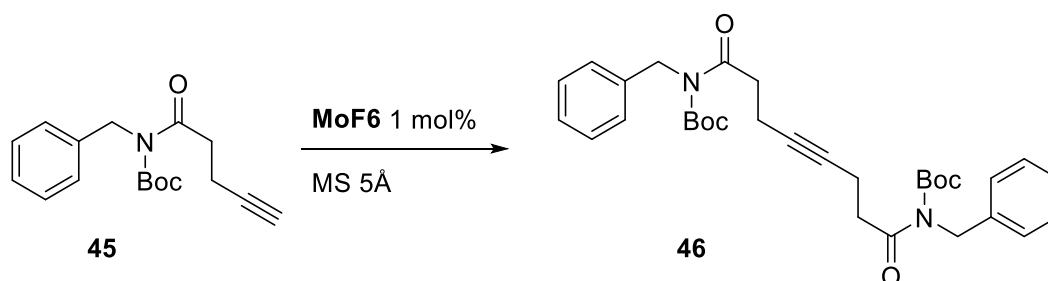
Weiterhin wurde das Pentinsäureamid [BnN(Boc)C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH] (**45**), wie in Schema 25 dargestellt, als Substrat für die TAM synthetisiert. Hierfür wurde zunächst 4-Pentinsäure mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und DMAP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt, bevor BnNH<sub>2</sub> langsam hinzugegeben wurde. Die resultierende Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[138]</sup> Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O konnte das freie Amid [BnN(H)C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CH] (**44**) in einer Ausbeute von 97% als weißer Feststoff erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie.<sup>[139]</sup> Wie bereits für das freie Amin **42** konnte auch bei der katalytischen Umsetzung des freien Amids **44** mit **MoF6** kein Umsatz mit Hilfe von gaschromatografischer Untersuchung beobachtet werden.



Schema 25: Synthese von **45** ausgehend von 4-Pentinsäure.

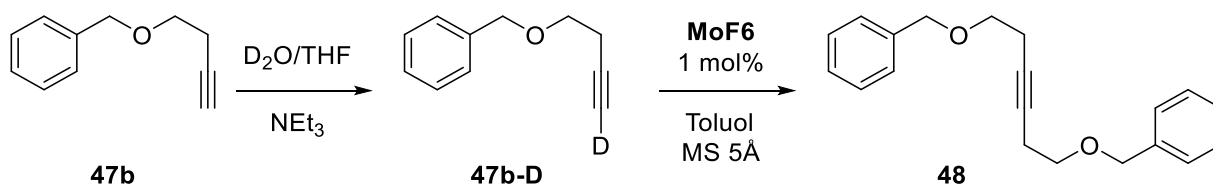
Die Schützung des freien Amids mit einer Boc-Schutzgruppe erfolgte anschließend unter Verwendung von NEt<sub>3</sub> als Base sowie katalytischen Mengen DMAP mit Boc<sub>2</sub>O.<sup>[140]</sup> Das freie Amid **44** wird mit NEt<sub>3</sub> und DMAP in THF vorgelegt. Nach der Zugabe von Boc<sub>2</sub>O wird die gelbe Reaktionslösung für drei Stunden bei 70 °C refluxiert. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung wird schließlich **45** in einer Ausbeute von 86% als farbloses Öl erhalten. Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Das für das terminale Alkin charakteristische Triplet erscheint im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 1.95 ppm mit einer Kopplungskonstante <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz. Auch für die übrige Seitenkette können die erwarteten Multipletts bei 2.56 ppm und 3.18 ppm beobachtet werden. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erscheinen die Signale der Dreifachbindung bei einer chemischen Verschiebung von 83.6 ppm für den internen Kohlenstoff und 68.7 ppm für das

terminale C-Atom. Für die katalytische Umsetzung wird **45** (0.25 mmol) mit MS 5Å in Toluol vorgelegt (21 mM) und der Katalysator **MoF6** (1 mol%) wird als Feststoff hinzugefügt. Für die gaschromatografische Untersuchung wurde *n*-Decan als interner Standard verwendet und es konnte bereits nach 10 Minuten ein Höchstumsatz von 83% zum Homometatheseprodukt **46** (Schema 26) beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden kann eine ebenso hohe isolierte Ausbeute erzielt werden. Die Dimerbildung lässt sich deutlich durch NMR-spektroskopische Analyse bestätigen. Das Signal des terminalen Protons ist im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum nicht mehr sichtbar, wodurch auch die Dublettaufspaltung der zur C≡C–Dreifachbindung benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe entfällt. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum kann nunmehr aufgrund der Symmetrie an der Dreifachbindung nur ein Signal für den Kohlenstoff der Alkyldieneinheit beobachtet werden.



Schema 26: Homometathese von **45** mit **MoF6**, Reaktionsbedingungen: Substrat **45** 0.25 mmol, MS 5Å 250 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 12 mL.

Neben der Metathese von neuen Substraten sollte schließlich auch überprüft werden, ob sich bei der Verwendung eines deuterierten terminalen Alkins ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) beobachten lässt. Hierfür wurde der Butinoether **47b**, welcher wie das analoge Pentinolderivat **31** in einer WILLIAMSON-Ethersynthese in hohen Ausbeuten aus Benzylbromid und 3-Butin-1-ol gewonnen werden kann,<sup>[74]</sup> mit D<sub>2</sub>O in THF zur Reaktion gebracht.<sup>[141]</sup> Wie in Schema 27 dargestellt, erfolgt der Austausch des terminalen Wasserstoffatoms durch ein Deuteriumatom, sodass das deuterierte Alkin [BnO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CD] (**47b-D**) entsteht.



Schema 27: Synthese von **47b-D** ausgehend von **47b** unter Verwendung von D<sub>2</sub>O als Deuterierungsmittel; anschließende Homometathese zum Dimer **48**.

Der protonierte Ether **47b** wird in einer 1:1 Mischung von THF und D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel vorgelegt, bevor ein Überschuss an NEt<sub>3</sub> hinzugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach wässriger Aufarbeitung kann das deuterierte Alkin **47b-D** als farbloses Öl in einer Ausbeute von 99% erhalten werden. Der Austausch des Protons wird durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie bestätigt. Das charakteristische Triplett des terminalen Protons bei einer chemischen Verschiebung von 2.00 ppm ist nahezu komplett verschwunden, sodass sich ein Deuterierungsgrad für **47b-D** von 92% ergibt. Auch das Signal der zur Alkineinheit benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe erscheint aufgrund der fehlenden Kopplung durch das nun terminale Deuteriumatom nicht mehr als ein Triplett von Dubletts, sondern als ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 2.51 ppm. Für die Homometathese von **47b-D** wurde das Substrat (0.25 mmol) mit MS 5Å (250 mg) in Toluol (12 mL) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6** (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Die Reaktion wurde gaschromatografisch mit *n*-Decan als internem Standard verfolgt. Das resultierende Umsatz-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 6 dargestellt. Für einen besseren Vergleich ist ebenfalls die Umsatzkurve für die Homometathese des protonierten Alkins **47b** angegeben.<sup>[74]</sup>

Es ist zu erkennen, dass beide Kurven nicht nur einen ähnlichen Verlauf zeigen, sondern auch sehr dicht beieinander verlaufen. Für das protonierte Substrat **47b** wird zu Beginn der Katalyse eine geringfügig schnellere Initialisierung von TOF<sub>1min</sub> = 1.45 s<sup>-1</sup> im Vergleich zum deuterierten Substrat (TOF<sub>1min</sub> = 1.39 s<sup>-1</sup>) festgestellt. Demgegenüber kann für die Metathese von **47b-D** ein um 2% höherer Höchstumsatz von 92% nach zwei Stunden detektiert werden. Es kann somit gesagt werden, dass bei der TAM kein KIE zu erkennen ist. Die Bindung, die während der Metathese aufgebrochen wird, ist auch nicht die C–H/D Bindung sondern die benachbarte C≡C–H/D Dreifachbindung. Der Einfluss des schwereren Deuteriumatoms kommt hier nicht zum Tragen. Auch die isolierte Ausbeute von 90% für den Dimer **48** unterstützt diese Beobachtung.



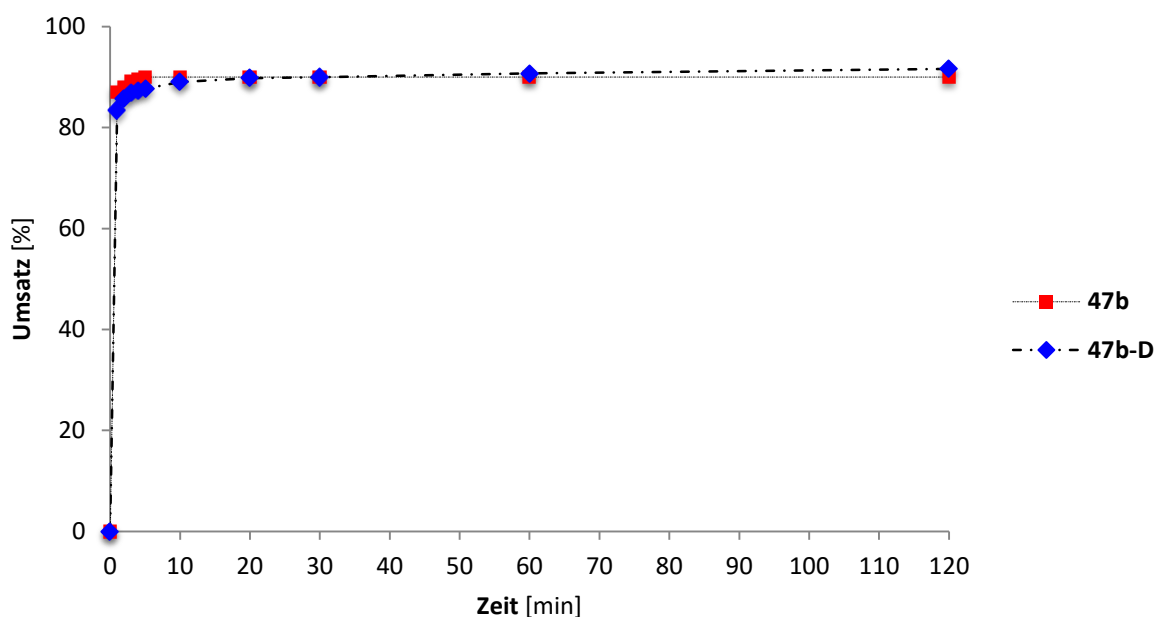
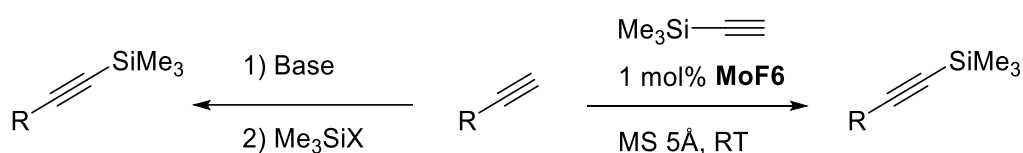


Abbildung 6: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47b-D**; Reaktionsbedingungen: **MoF6** 1 mol%, **47b-D** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

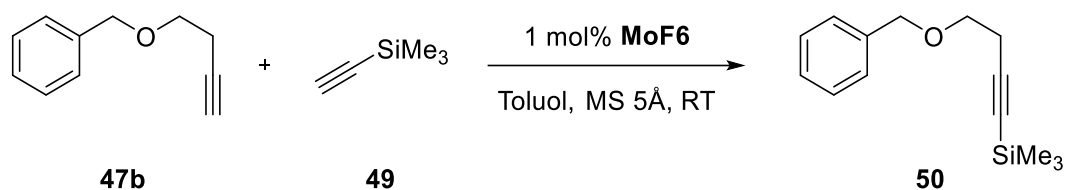
### 2.1.3 Kreuzmetathese mit Trimethylsilylacetylen

Die ACM ist eine Möglichkeit, unsymmetrische Alkine unter milden Reaktionsbedingungen zu synthetisieren. Kurz nach der Vorstellung von **MoF6** zeigten FÜRSTNER et al. einige Kreuzmetathesereaktionen interner und terminaler Alkine mit internen Kopplungspartnern. Als Katalysator wurde die Verbindung **10** verwendet und es konnten durch Metathesereaktionen silizium- und phosphorfunktionalisierte Alkine realisiert werden.<sup>[96,136,142]</sup> Es sollte im Zuge dieser Arbeit schließlich die ACM mit Trimethylsilylacetylen (**49**) als Kopplungspartner durchgeführt werden, sodass TMS-funktionalisierte Alkine erhalten werden können. Der Vorteil der Metathese besteht hierbei darin, dass keine starken Basen zur Deprotonierung des Alkins und kein Elektrophil  $\text{Me}_3\text{SiX}$  zur Silylierung des resultierenden Anions verwendet werden müssen. Die ACM würde es somit erlauben, auch empfindliche Substrate ohne vorherige Einführung von Schutzgruppen unter milden Bedingungen zu silylieren (Schema 28).



Schema 28: Einführung einer TMS-Gruppe an eine  $\text{C}\equiv\text{C}$  Dreifachbindung unter basischen Bedingungen (links) und durch ACM (rechts).

Um zunächst die Reaktivität von **MoF6** für die ACM zu testen, sollte der Benzylether **47b** mit Trimethylsilylacetylen (**49**) umgesetzt werden (Schema 29). Es wurden das Substrat **47b** und vier Äquivalente **49** mit MS 5Å in Toluol vorgelegt. Der Katalysator (1 mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und es konnte sofort eine Gelbfärbung der Suspension beobachtet werden. Nach einer Stunde wurde die Reaktionsmischung über Silica filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatografisch aufgereinigt. Das gewünschte silylierte Alkin [BnO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡CSiMe<sub>3</sub>] (**50**) konnte mit einer Ausbeute von 97% erhalten werden und lässt sich eindeutig über NMR-Spektroskopie nachweisen. Das <sup>1</sup>H-NMR Signal des terminalen Alkins wird im Produkt nicht mehr beobachtet, es erscheint jedoch ein neues Signal bei 0.16 ppm, welches der TMS-Gruppe zugeordnet werden kann. Die funktionelle Gruppe ist auch im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum eindeutig zu identifizieren. Im Vergleich zum Edukt **47b** können zwei Signale für die neu eingebrachte TMS-Gruppe bei 103.9 ppm für das an Silizium gebundene C-Atom der Dreifachbindung und bei 0.2 ppm für die CH<sub>3</sub>-Einheiten beobachtet werden.



Schema 29: ACM von **47b** mit **49**; Reaktionsbedingungen: Substrat **47b** 0.25 mmol, **49** 1, 2 oder 4 Äquivalente, MS 5Å 250 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 12 mL.

Um die Aktivität von **MoF6** gegenüber der Kreuzmetathese genauer zu studieren, wurde die Reaktion von **47b** mit **49** gaschromatografisch verfolgt. Hierfür wurde der Reaktion zusätzlich ein Äquivalent *n*-Decan als interner Standard hinzugefügt und es wurden nach festgelegten Zeitintervallen Proben von 0.25 ml für die gaschromatografische Untersuchung entnommen. Die Proben wurden über Silica filtriert und der Filterkuchen mit 1 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Da bei der Reaktion mit vier Äquivalenten **49** kein Homometatheseprodukt von diesem Kopplungspartner beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion zusätzlich mit zwei und einem Äquivalent **49** wiederholt. Es stellte sich hierbei heraus, dass **MoF6** eine sehr hohe Aktivität und Selektivität gegenüber der in Schema 29 gezeigten ACM zeigt. Die Reaktion zeigt bereits nach einer Minute einen vollständigen Umsatz von **47b** selektiv zu **50**, auch bei variierender Stöchiometrie an **49**. Da die Metathesereaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, wird bei einer ACM für gewöhnlich eine Überschuskomponente verwendet, sodass eine hohe Ausbeute des Kreuzmetatheseprodukts in Bezug auf die Unterschuskomponente erzielt werden kann.<sup>[87,143]</sup> In diesem Fall scheint **49** allerdings aufgrund der sterisch anspruchsvollen TMS-Gruppe inaktiv

in Bezug auf eine Homometathesereaktion zu sein, wodurch es möglich ist mit einem Eduktverhältnis **47b/49** von 1:1 eine hohe Ausbeute des Kreuzmetatheseprodukts zu erreichen. Bei dem Versuch, das Homometatheseprodukt von **49** in einer GC-Reaktion zu beobachten, konnten lediglich geringe Mengen von Bis(trimethylsilyl)acetylen (**51**; <5%) nach 24 Stunden Reaktionszeit gaschromatografisch detektiert werden. Um einen genaueren Einblick in die ACM von **47b** und **49** durch gaschromatografische Analyse zu erhalten, wurde die Katalyse mit 0.5 mol% **MoF6** wiederholt, das resultierende Umsatz-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 7 dargestellt.

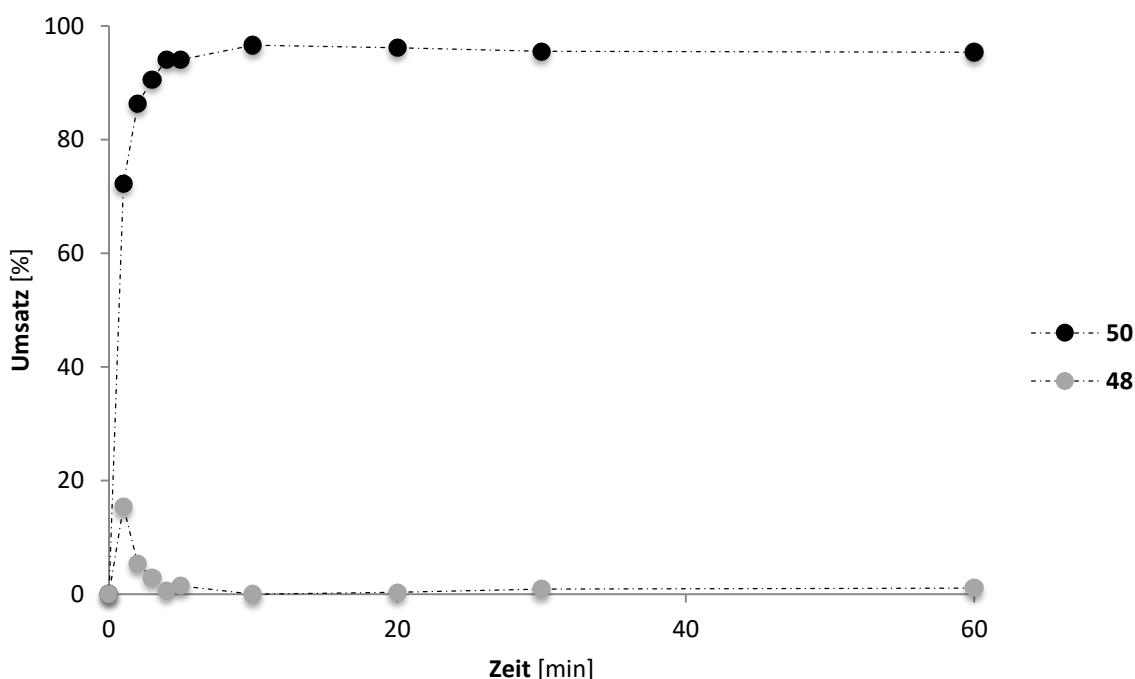
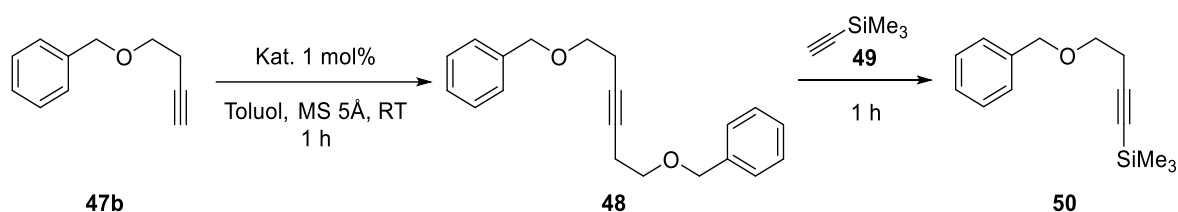


Abbildung 7: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit **49** zum Kreuzmetatheseprodukt **50**; Reaktionsbedingungen: **MoF6** 0.5 mol%, **47b** 0.25 mmol, **49** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Auch mit nur 0.5 mol% Katalysatorbeladung ist die hohe Aktivität von **MoF6** gegenüber der durchgeführten ACM-Reaktion zu erkennen. Bereits nach einer Minute wird ein Umsatz von 72% mit einer Anfangsaktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 2.41 \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Nach fünf Minuten ist ein Höchstumsatz von 96% erreicht. Interessant zu sehen ist, dass nicht nur die ACM abläuft, sondern dass auch zu Beginn der Katalyse eine geringe Menge des Homometatheseprodukts **48** gebildet wird. Nach einer Minute liegt ein Umsatz von **47b** zu **48** von 15% vor. Durch den weiteren Anstieg des Kreuzmetatheseprodukts und der Abnahme des Homometatheseprodukts ist allerdings davon auszugehen, dass der Dimer **48** im Laufe der Katalyse durch die Reaktion

mit **49** verbraucht wird. Um dies zu beweisen, wurde weiterhin die Reaktion des Dimers **48** mit **49** untersucht (Schema 30). Es wurde hierfür zunächst die Homometathese des Ethers **47b** mit **MoF6** durchgeführt. Das Substrat **47b** wurde mit *n*-Decan als internem Standard und MS 5Å in Toluol vorgelegt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der Reaktion eine Nullprobe von 0.25 mL entnommen und 1 Äquivalent **49** hinzugefügt. Es wurden nun nach festgelegten Intervallen Proben von 0.25 mL entnommen und nach Aufarbeitung durch Filtration gaschromatografisch untersucht.



Schema 30: Homomethase von **47b** mit anschließender ACM mit **49**; Reaktionsbedingungen: **47b** 0.25 mmol, **MoF6** 1 mol%, MS 5Å 250 mg, Toluol 12 mL; **49** 0.25 mmol.

Die nach einer Stunde entnommene Nullprobe entsprach einem Umsatz >90% des Substrats **47b** zum Homometatheseprodukt **48**, was dem Literaturwert für diese Reaktion entspricht.<sup>[74]</sup> Im weiteren Verlauf wurde die Abnahme des Dimers **48** und die daraus resultierende Bildung des Kreuzprodukts **50** gaschromatografisch verfolgt. Das resultierende Umsatz-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 8 dargestellt. Bereits nach einer Minute nach Zugabe von **49** wurden etwa 75% des Dimers **48** zum Kreuzprodukt **50** umgesetzt. Dass zum Ende der Reaktion die Kurve für **48** wieder ansteigt, zeigt, dass sich für diese Reaktion ein anderes Gleichgewicht einstellt. Im Vergleich wird hier ein halbes Äquivalent Acetylen pro eingesetztem Molekül **47b** frei, während bei der in Schema 29 beschriebenen ACM ein Äquivalent Acetylen pro abreagiertem Molekül **47b** freigesetzt wird. Es sollte nun auch im Umkehrschluss die ACM des Ethers **47b** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**51**) durchgeführt werden. Leider konnte bei dieser Reaktion lediglich das Homodimer **48** als Produkt beobachtet werden. Wird eine ACM vom Dimer **48** mit **51** untersucht, so wird keine Reaktion beobachtet. Es war also weder möglich eine Homometathese von **49** mit **MoF6** herbeizuführen, noch das entsprechende Dimer **51** in einer ACM-Reaktion aufzuspalten.

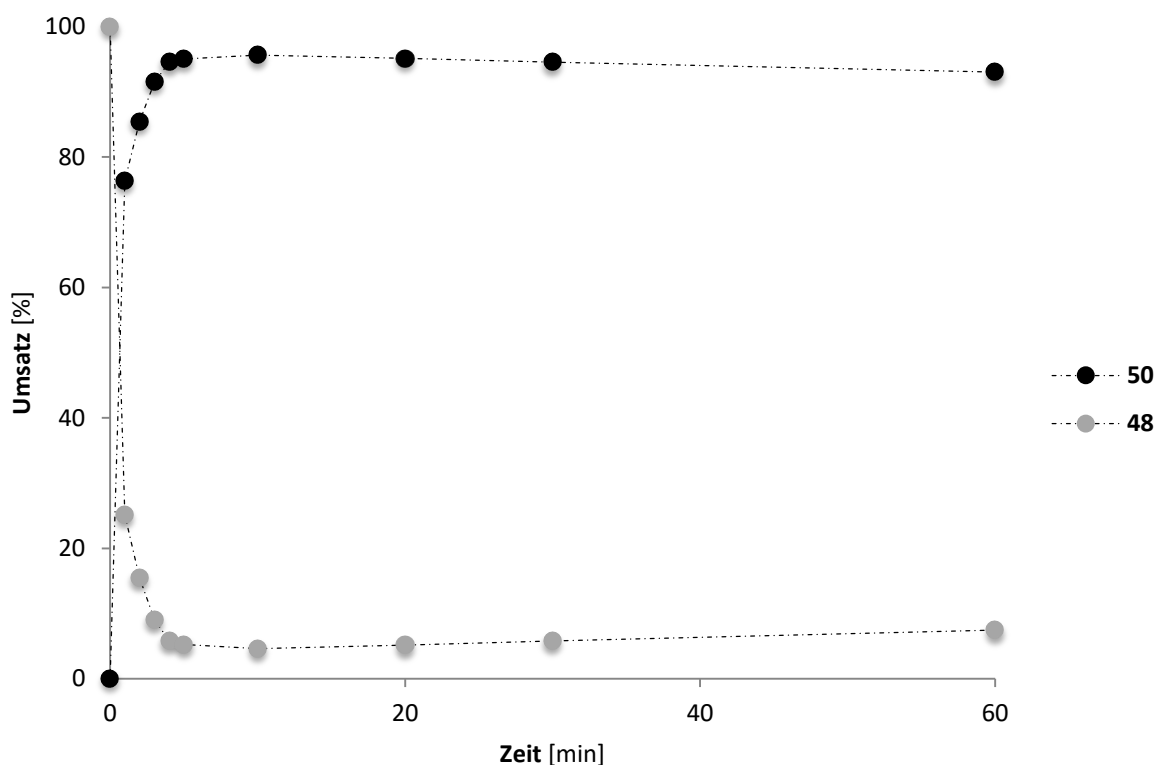
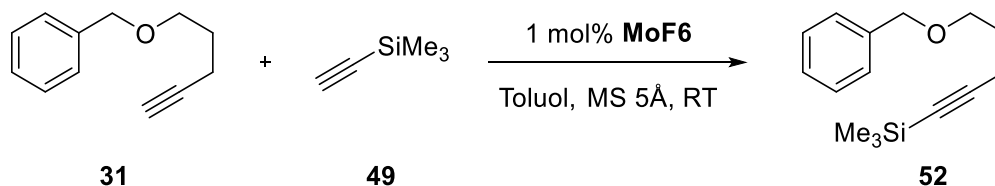


Abbildung 8: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **48** mit **49** ausgehend von **47b**; Reaktionsbedingungen: **47b** 0.25 mmol, **MoF6** 1 mol%, MS 5 Å 250 mg, Toluol 12 mL, RT; nach einer Stunde wird die Nullprobe entnommen und **49** 0.25 mmol hinzugefügt ( $t = 0$ ).

Aufgrund des großen Erfolgs der ACM von **47b** sollte auch die entsprechende Kreuzmetathese des analogen Pentinylsystems **31** durchgeführt werden (Schema 31). Hierfür wurde eine Toluollösung von **31** (0.25 mmol, 21 mM) mit einem Äquivalent **49** und MS 5 Å vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6** (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Als interner Standard für die gaschromatografische Untersuchung wurde *n*-Decan (0.25 mmol) verwendet. Auch hier ist wie in Abbildung 9 dargestellt, ein hoher Umsatz zum gewünschten Kreuzmetatheseprodukt [BnO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C≡CSiMe<sub>3</sub>] (**52**) bereits nach kurzer Zeit zu beobachten. Mit einem Umsatz von 86% nach einer Minute ergibt sich eine hohe anfängliche Aktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.43 \text{ s}^{-1}$ .



Schema 31: ACM von **31** mit **49** zum Homometatheseprodukt **52**; Reaktionsbedingungen: Substrat **31** 0.25 mmol, **49** 1 Äquivalent, MS 5 Å 250 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 12 mL.

Obwohl bereits nach drei Minuten der Höchstumsatz von 99% beobachtet werden kann, so war es nicht möglich eine isolierte Ausbeute >70% des Kreuzmetatheseprodukts **52** zu erreichen. Es zeigte sich bei der säulenchromatografischen Reinigung von **52**, dass sich mit zunehmender Dauer eine rosafarbene Verunreinigung bildete, welche ein Zersetzungsprodukt unbekannter Natur sein könnte. Die gleiche Verfärbung konnte auch bereits nach kurzer Zeit bei einer Toluollösung von reinem **52**, welches ein farbloses Öl ist, beobachtet werden. Um auszuschließen, dass ein mögliches Nebenprodukt während der Reaktion an der geringen isolierten Ausbeute beteiligt ist, wurde die Reaktion bereits nach 10 Minuten aufgearbeitet und das Produkt gereinigt. Auch hier konnte lediglich eine Ausbeute von 68% erreicht werden. Neben GC-MS Analyse kann die neu eingeführte Silylgruppe auch mit NMR-spektroskopischen Methoden eindeutig zugeordnet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird das Triplett des terminalen Protons durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.15 ppm ersetzt, welches durch die Methylgruppen des Silyls hervorgerufen wird. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum erscheint das Signal für den Kohlenstoff der neu geknüpften C–Si Bindung bei 106.9 ppm und das der Si-CH<sub>3</sub> Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 0.3 ppm.

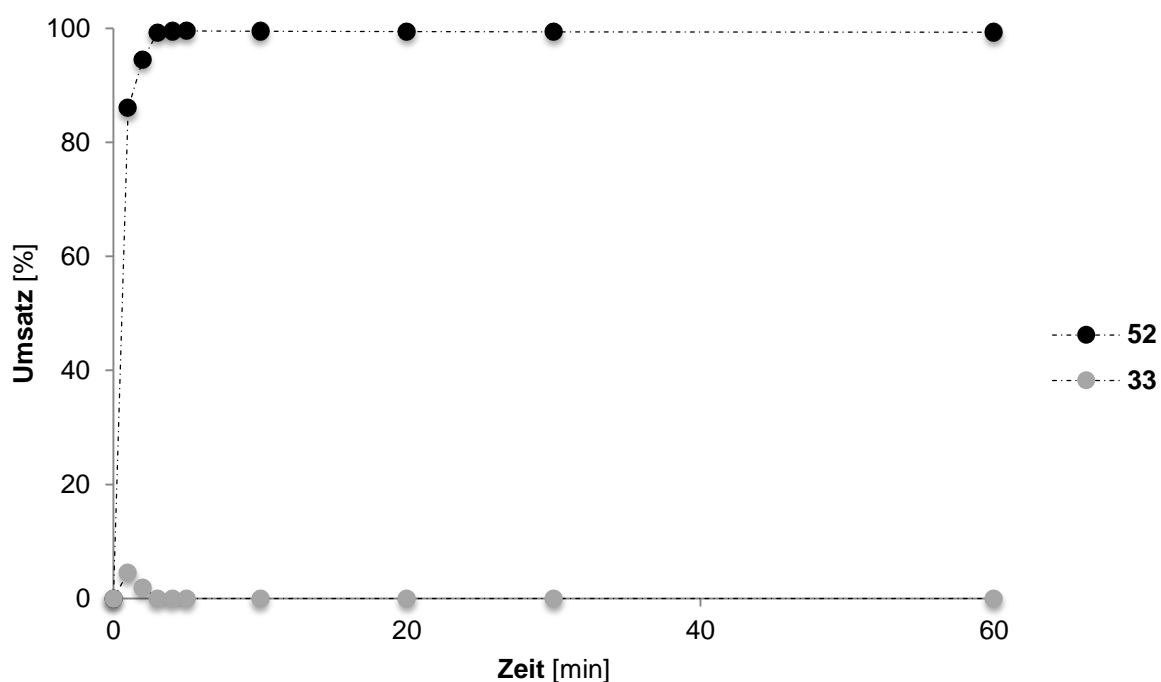
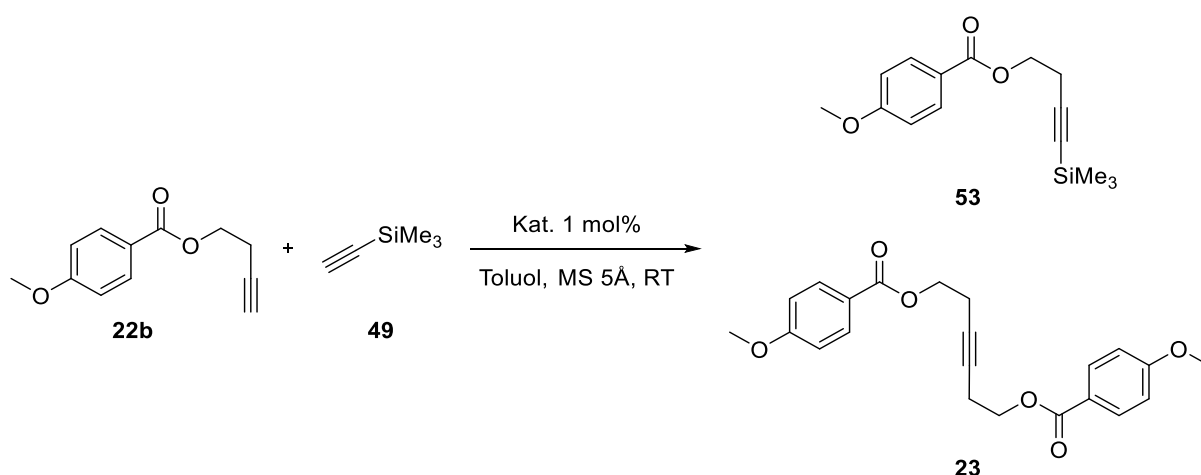


Abbildung 9: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **31** mit **49** zum Kreuzmetatheseprodukt **52**; Reaktionsbedingungen: **31** 0.25 mmol, **49** 0.25 mmol, **MoF6** 1 mol%, MS 5Å 250 mg, Toluol 12 mL, RT

Auch mit dem terminalen Benzoessäureester **22b** wurde eine ACM mit **49** durchgeführt (Schema 32). Bei der Reaktion von **22b** mit vier Äquivalenten **49** unter Verwendung von 1 mol% **MoF6** konnte nach zwei Stunden Reaktionszeit ein Produktgemisch vom Edukt **22b**, dem Kreuzprodukt **53** und dem Homometatheseprodukt **23** beobachtet werden. Die Produkte wurden mit GC-MS und nach säulenchromatografischer Aufarbeitung auch NMR-spektroskopisch identifiziert. Für das Kreuzprodukt **53** konnte – wie schon für **50** und **51** – im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ein neues Signal bei 0.15 ppm der TMS-Gruppe zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum sind im Vergleich zum Edukt die neuen Signale bei 102.5 ppm für den Kohlenstoff der neuen C–Si Bindung und bei 0.1 ppm für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Trimethylsilylseinheit zu beobachten. Nichtsdestotrotz konnte das gewünschte Kreuzprodukt **53** lediglich in einer Ausbeute von 27% isoliert werden, das Edukt **22b** konnte mit einer Ausbeute von 30% zurückgewonnen werden und das Homometatheseprodukt **23** konnte in 42% Ausbeute isoliert werden.



Schema 32: ACM von **22b** mit **49**; Reaktionsbedingungen: **22b** 0.25 mmol, **49** 1.0 mmol, MS 5 Å 250 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 12 mL; Ausbeute: **22b** 30%, **53** 27%, **23** 42%.

Es wurden daraufhin GC-Versuche mit verschiedenen Katalysatorladungen durchgeführt. Eine Darstellung der so erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven ist in Abbildung 10 dargestellt. Bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol% wird bereits nach einer Minute ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Kreuzprodukt **53** beobachtet. Wird die Reaktion mit 2 mol% **MoF6** durchgeführt, so kann nach drei Minuten ein Höchstumsatz von 99% zum Kreuzprodukt **53** beobachtet werden. Bei beiden Reaktionen wird eine isolierte Ausbeute von **53** von 97% erreicht.

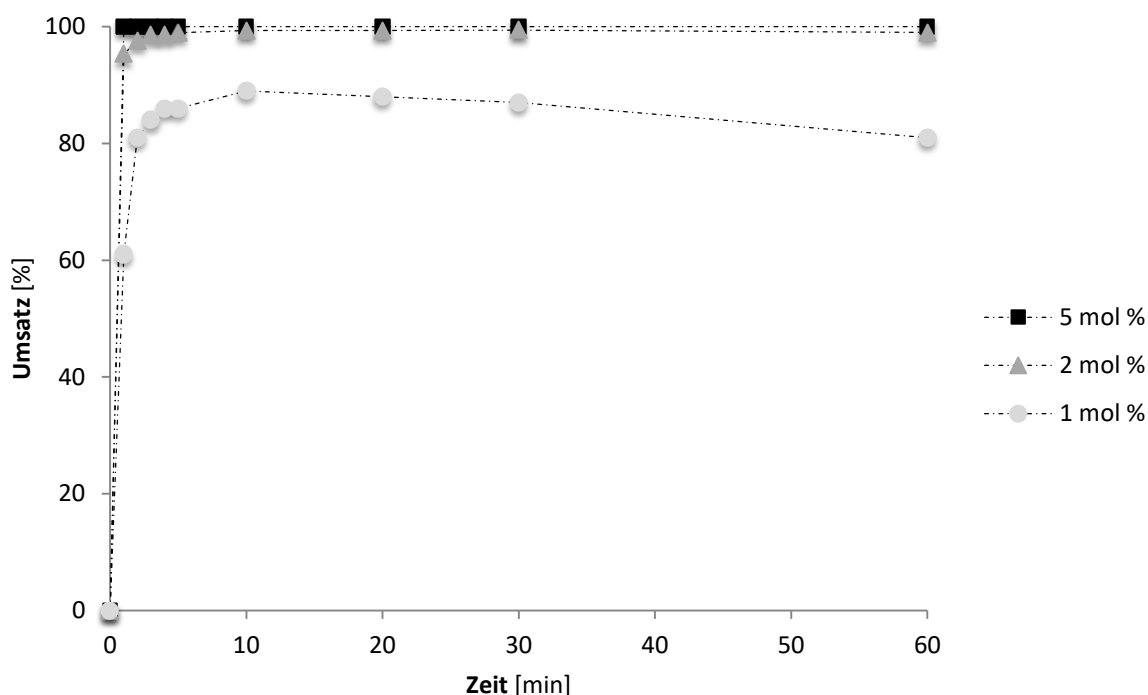
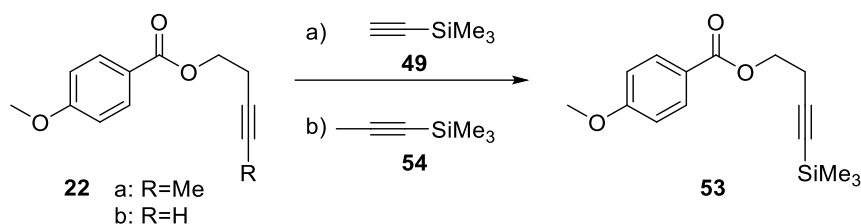


Abbildung 10: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **22b** mit **49** zum Kreuzmetatheseprodukt **53** katalysiert durch verschiedene Beladungen **MoF6**; Reaktionsbedingungen: **22b** 0.25 mmol, **49** 1.0 mmol, Toluol 12 mL, MS 5Å 250 mg, RT.

Wird die Katalysatorbeladung weiter auf 1 mol% verringert, so ergibt sich nach zehn Minuten ein Umsatz von **22b** zu **53** von 89%, welcher im weiteren Verlauf der Reaktion jedoch abnimmt. Im gleichen Zug nimmt die Bildung des Dimers **23** zu. Wie schon bei der Reaktion des Ethers **47b** mit **49** zum Kreuzprodukt **50** scheint sich hier ein neues Gleichgewicht einzustellen. Um zu überprüfen, ob die ACM von **22b** mit **49** durch die terminalen Endgruppen eine höhere Katalysatorbeladung benötigt, wurde auch die Reaktion des internen Esters **22a** mit **49** sowie die ACM des terminalen Esters **22b** mit Trimethylsilylpropin (**54**) untersucht (Schema 33). Erneut wurde das Substrat **22** mit vier Äquivalenten des Kopplungspartners unter Verwendung von MS 5Å in Toluol mit 1 mol% **MoF6** umgesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte in beiden Fällen das Kreuzprodukt **53** in einer isolierten Ausbeute von 82% erhalten werden.

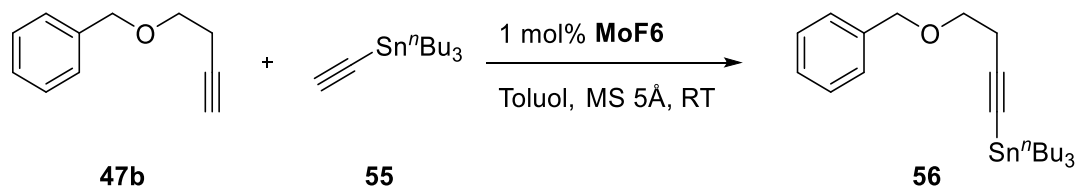




Schema 33: a) ACM von **22a** mit **49** (4 Äquivalente), 1 mol% **MoF6**, Ausbeute 82%; b) ACM von **22b** mit **54** (4 Äquivalente), 1 mol% **MoF6**, Ausbeute 82%.

### 2.1.3.1 Weitere Kopplungspartner

Neben silylierten Alkinen bergen insbesondere in Hinblick auf Folgereaktionen Zinn- und Bor-substituierte Alkine ein großes Potential in der organischen Synthesechemie. Durch die Funktionalisierung mit Zinn beziehungsweise Bor könnten mit Hilfe von Alkinmetathese Reagenzien für C–C Kupplungen nach STILLE und SUZUKI erschlossen werden.<sup>[144,145]</sup> Die Reaktivität von Alkinylstannanen und -boraten wurde in diesen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen bereits untersucht.<sup>[146]</sup> Folglich sollte die ACM des Ethersubstrats **47b** mit dem kommerziell erhältlichen Ethinylstannan [<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>SnC≡CH] (**55**) durchgeführt werden (Schema 34).



Schema 34: Angestrebte ACM von **47b** mit **55** (4 Äquivalente) zum Kreuzmetatheseprodukt **56**, 1 mol% **MoF6**.

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel für die Kreuzmetathese mit Trimethylsilylacetylen beschrieben, wird das Substrat **47b** (0.25 mmol) mit **55** (1 mmol) und MS 5Å (250 mg) in Toluol (12 mL, 21 mM) vorgelegt. Der Katalysator **MoF6** (1 mol%) wird schließlich als Feststoff hinzugefügt. Für die gaschromatografische Verfolgung der ACM wird *n*-Decan (0.25 mmol) als interner Standard verwendet. Es konnte schließlich das in Abbildung 11 gezeigte Umsatz-Zeit-Diagramm erhalten werden. Auch wenn zu Beginn ein rascher Anstieg des gewünschten Kreuzproduktes [BnO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CCSn(<sup>n</sup>Bu)<sub>3</sub>] (**56**) detektiert werden kann, so wird bei fortschreitender Reaktionszeit kein weiterer Anstieg beobachtet. Es wird somit der Höchstumsatz von etwa 20% nach einer Reaktionszeit von nur fünf Minuten erreicht. Nach zwei Stunden reduziert sich der Umsatz auf 18%, was möglicherweise auch auf einen Messfehler zurückzuführen ist.

Wird die Katalysatorladung auf 5 mol% erhöht, so kann erneut ein deutlicher Anstieg des Umsatzes bereits nach einer Minute beobachtet werden. Auch hier findet jedoch bei fortlaufender Reaktionszeit keine weitere Steigerung des Umsatzes statt, sodass von einer Deaktivierung des Katalysators durch das Stannan **55** ausgegangen werden muss. Bei einer fünffachen Erhöhung der Katalysatorladung wird eine Erhöhung des Umsatzes um etwa das Doppelte auf 40% erreicht.

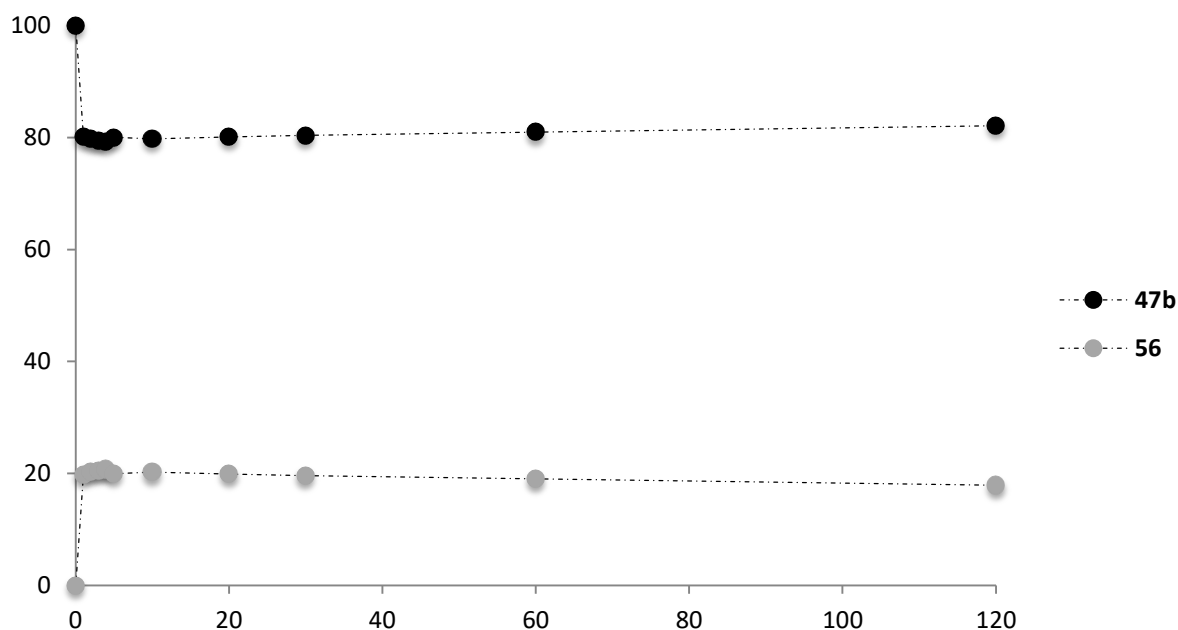
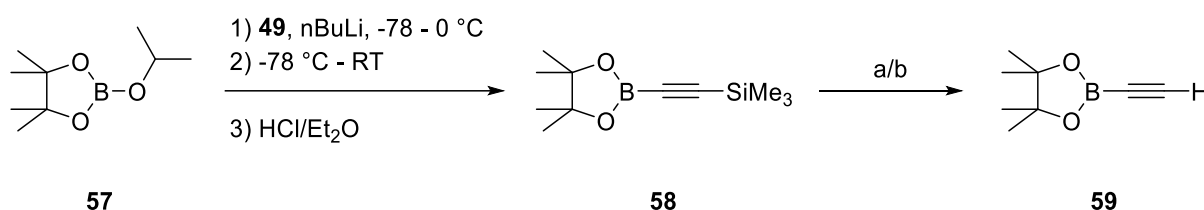


Abbildung 11: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit **55**; Reaktionsbedingungen: **MoF6**, **47b** 0.25 mmol, **55** 1 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Für die ACM mit einem Boracetylen sollte zunächst der geeignete Kopplungspartner [pinBC≡CH] (**59**; pin: OC(Me)<sub>2</sub>O) nach der in Schema 35 dargestellten Synthese hergestellt werden. Das verwendete Pinakolborat [pinBO<sup>i</sup>Pr] (**57**) konnte dem Chemikalienbestand des Arbeitskreises KLEEGERG entnommen werden. Die Synthese des TMS-geschützten Boracetylen [pinBC≡C(SiMe<sub>3</sub>)] (**58**) wird nach abgewandelten Literaturvorschriften vorgenommen.<sup>[147,148]</sup> Es wird zunächst Trimethylsilylacetylen (**49**, 1.2 Äquivalente) bei tiefer Temperatur mit <sup>n</sup>BuLi in THF deprotoniert, bevor **57** (1 Äquivalent) hinzugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 18 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, bevor zur Protonierung des Lithiumborats HCl/Et<sub>2</sub>O hinzugefügt wird. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemperatur mit anschließender Filtration wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wird anschließend aus einer gesättigten THF-Lösung bei tiefer Temperatur von -35 °C umkristallisiert, sodass **58** als weißer kristalliner Feststoff in einer

Ausbeute von 83% erhalten werden kann. Die von **58** erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Leider können in der Literatur für die Signale der C≡C-Dreifachbindung aufgrund von geringer Intensität keine Signale detektiert werden.<sup>[148,149]</sup> Es war im Rahmen dieser Arbeit möglich, die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung zu erhalten. Es können ein schwaches Singulett bei 111.3 ppm und ein breites Multipllett bei 102.0 ppm beobachtet werden, welche jeweils dem an Silizium und an Bor gebundenen Kohlenstoff zuzuordnen sind. Das breite Signal deutet eine für eine <sup>11</sup>B-Kopplung charakteristische Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{BC} = 137.1$  Hz an.

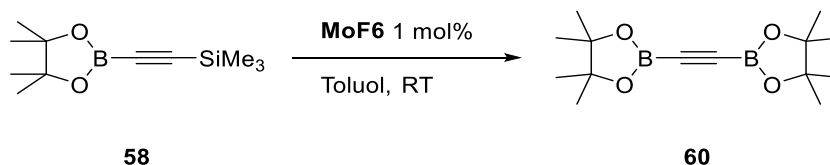


Schema 35: Synthese von **59** ausgehend von pinBO<sup>*i*</sup>Pr (**57**); a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH; b) <sup>*n*</sup>Bu<sub>4</sub>NF, THF, NH<sub>4</sub>Cl.

Die anschließende Entschützung der Alkineinheit mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in MeOH beziehungsweise mit <sup>*n*</sup>Bu<sub>4</sub>NF in THF ergaben nicht das gewünschte Ergebnis. Es konnte weder die Ausgangsverbindung **58** zurückgewonnen, noch das gewünschte entschützte Alkin **59** erhalten werden. Es wurden lediglich nicht weiter identifizierte Zersetzungsprodukte beobachtet. Im weiteren Verlauf der Erforschung der ACM mit Boranen könnte das terminale Actylenboran **59** auch durch einen Ringschluss an [HC≡CBF<sub>3</sub>K] mit TMS-geschütztem Pinakol gewonnen werden.<sup>[150]</sup>

Aufgrund der Erfolge in der ACM mit Trimethylsilylacetylen wurde dennoch die Homometathese von **58** angestrebt (Schema 36). Hierfür wurde **58** (0.25 mmol) in Toluol (12 mL; 21 mM) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6** (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Für die zeitliche Verfolgung mit Hilfe von gaschromatografischer Analyse wurde *n*-Decan (1 Äquivalent) als interner Standard verwendet. Auch nach drei Tagen Reaktionszeit wird nur ein geringer Umsatz des Edukts **58** beobachtet. Durch Vergleich der Retentionszeiten wird die Bildung von Bistrimethylsilylacetylen **51** angenommen. Im Umkehrschluss sollte auch das Homometatheseprodukt [pinB–C≡C–Bpin] (**60**) in einer Metathesereaktion gebildet worden sein. Mit einem ähnlichen Flächenanteil wie für **51** wird ein Produkt bei einer Retentionszeit von  $t_R = 15.99$  min beobachtet. Leider war die Menge dieses Produktes in den entnommen GC-Proben zu gering, um eine aussagekräftige GC-MS Analyse der Verbindung durchzuführen. Weiterhin wurden

durch die gaschromatografische Analyse andere Produkte in unterschiedlich hohen, wenn auch sehr geringen Mengen detektiert. Ähnlich wie für das Silylacetylen **49** kann somit auch für das silylierte Boracetylen **58** keine Reaktion in einer Metathesereaktion beobachtet werden. Erneut liegt die Vermutung nahe, dass die TMS-Gruppe einen zu großen sterischen Anspruch hat, so dass die für die Metathese wichtigen MCBDs nicht ausgebildet werden können.



Schema 36: Angestrebte Metathesereaktion von **58** mit **MoF6** (1 mol%) als Katalysator, auch nach drei Tagen Reaktionszeit konnte das Metatheseprodukt **60** nur in Spuren beobachtet werden.

#### 2.1.4 Ferrocen-basierte Substrate

Die erste Metathese eines metallorganischen Substrats fand in den 1980er Jahren statt. RUDLER et al. war es gelungen, olefinfunktionalisierte Fischer-Carben Komplexe in Homometathese- und Ringschlussreaktionen umzusetzen.<sup>[151]</sup> Es konnten weiterhin eine Vielzahl an metallorganischen Substraten durch Metatheseraktionen umgesetzt werden. Durch Templatsynthesen mit Metallen konnten mit Hilfe von RCM viele supramolekulare Strukturen wie Catenane, Rota-xane und molekulare Knoten (Abbildung 12) oder organische Makrocyclen verwirklicht werden (Schema 37).<sup>[152-154]</sup> Auch die Synthese gyroskopähnlicher Verbindungen ist möglich (Abbildung 12),<sup>[155]</sup> ebenso wie Moleküle, welche das Metall an sich als Strukturelement beinhalten.<sup>[156,157]</sup> Eine Vielzahl von Übergangsmetallen wie beispielsweise Kupfer, Palladium, Platin und Eisen konnten in Form von Substraten in der Metathesechemie etabliert werden.

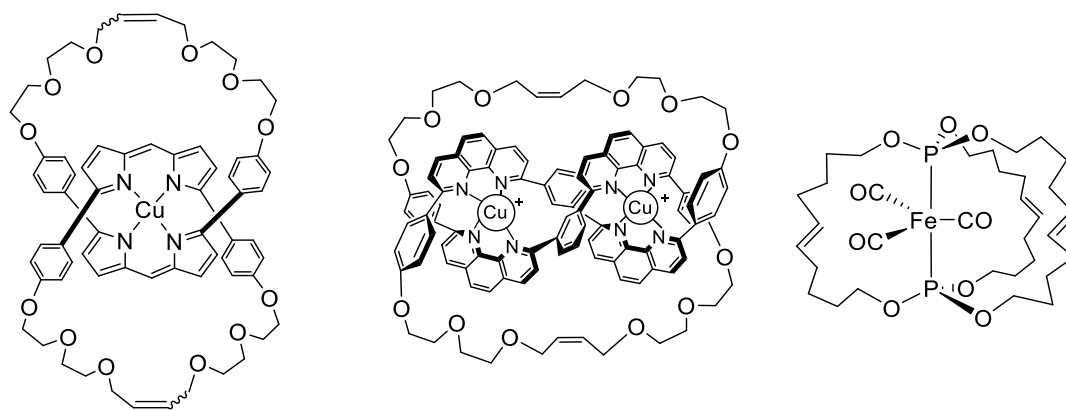
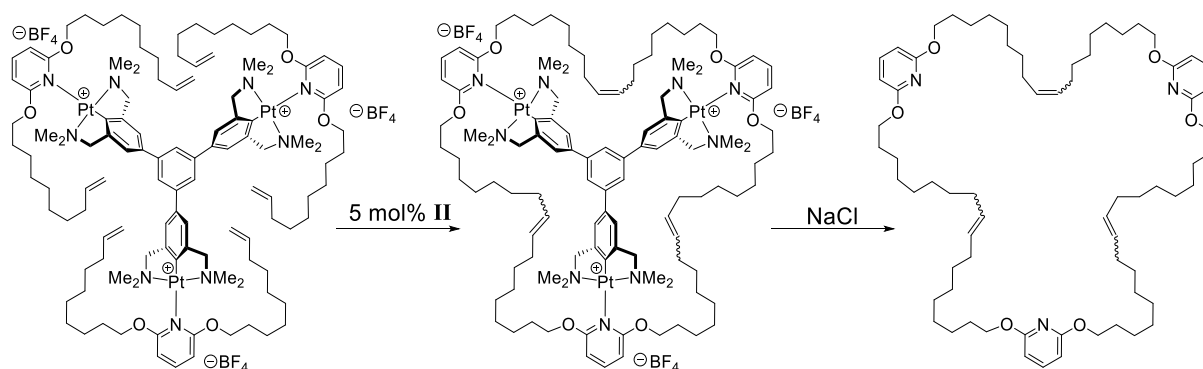
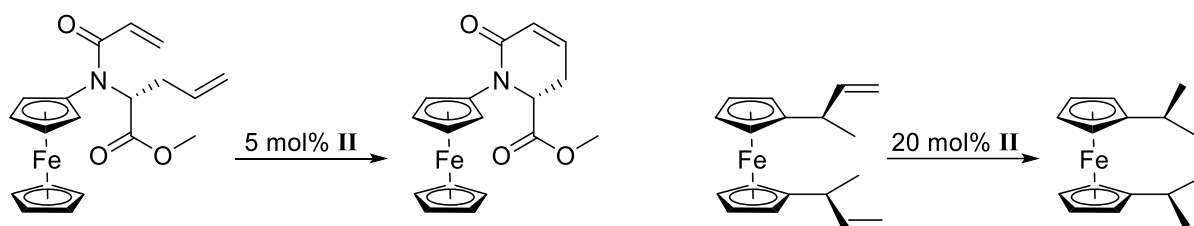


Abbildung 12: Beispiele supramolekularer Strukturen, welche durch RCM von Olefinen erhalten werden; Catenan,<sup>[154]</sup> molekularer Knoten,<sup>[152]</sup> gyroskopähnliche Struktur.<sup>[158]</sup>



Schema 37: Beispielhafte Templatsynthese eines durch RCM erhaltenen Makrocycluses.<sup>[159]</sup>

In den letzten Jahrzehnten wurden verstärkt Ferrocenderivate in einer Vielzahl von Metathesereaktionen eingesetzt. Erstmals durch SCHROCK et al. wurde 1992 die ROMP ferrocenfunktionalisierter Norbornene vorgestellt.<sup>[160]</sup> Im Anschluss wurde eine Vielzahl von Polymeren synthetisiert, die eine Ferroceneinheit entweder in der Seitenkette oder im Polymerbackbone aufwiesen. Letztere können durch acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) von mehrfach substituierten Metallocenen oder durch die ROMP von Ferrocenophanen gewonnen werden. Ebenso sind organische Polymere mit Ferrocenlinkern möglich.<sup>[161,162,163]</sup> Abgesehen von zahlreichen Polymeren konnten auch monomere Metatheseprodukte von Ferrocenderivaten erhalten werden. Neben der Homometathese und der Kreuzmetathese (CM) von Metallocenen konnten auch Ringschlüsse mit Ferrocen als Substituent oder dirigierende Gruppe ebenso wie Ferrocenophane durch RCM realisiert werden (Schema 38).<sup>[164-167]</sup> Auch die RCM oder CM von anderen Metallocenen zu den entsprechenden Kopplungsprodukten ist möglich.<sup>[168]</sup>



Schema 38: Beispielhafte Darstellung von RCM an Ferrocenen; links: Ferrocen als Substituent am Amin;<sup>[165]</sup> rechts Darstellung eines Ferrocenophans.<sup>[166]</sup>

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, ist auch bei der Umsetzung metallorganischer Substrate der Bereich der Alkinmetathese weniger erforscht als der der Olefinmetathese. Nichtsdestotrotz konnten einige interessante Verbindungen durch Alkinmetathese realisiert werden. Es konnte zunächst die stöchiometrische Reaktion von  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{C}\equiv\text{CMe}]$  mit einem Äquivalent des SCHROCK-Katalysators  $[\text{EtC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$  gezeigt werden,<sup>[169]</sup> bevor schließlich WATANABE et al. die Homometathese von Propinylruthenocen vorstellten.<sup>[170]</sup> Kurze Zeit später präsentierten GLADYSZ et al. die Synthese metallorganischer Makrozyklen durch RCAM, welche in Abbildung 13 dargestellt sind.<sup>[171]</sup> Die analogen olefinischen Verbindungen, synthetisiert durch RCM mit dem GRUBBS Katalysator **II**, waren bereits seit 1999 bekannt.<sup>[156]</sup>

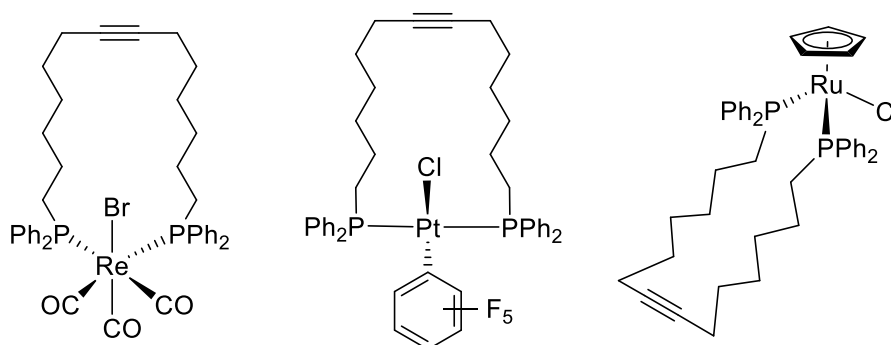
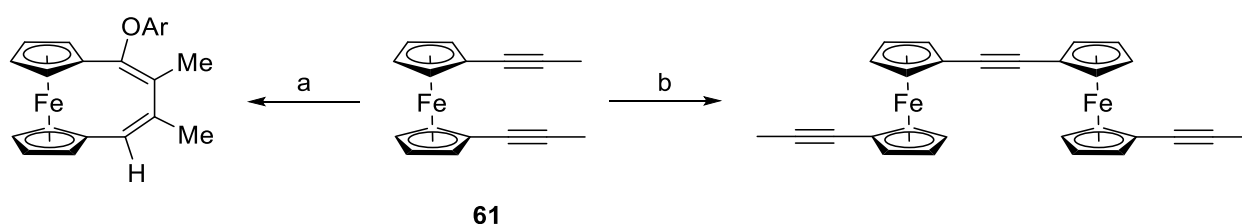


Abbildung 13: Metallorganische Makrozyklen, welche durch RCAM mit **4** als Katalysator erhalten werden konnten.

Bereits 1992 wurden die ersten Ferrocenacetylene vorgestellt.<sup>[172]</sup> Nachdem 2003 die Homometathese von Ferrocenylpropin gelang,<sup>[173]</sup> dauerte es erneut einige Jahre, bis weitere Metathesen mit Ferrocenacetylenen vorgestellt wurden. Bei dem Versuch von BUTENSCHÖN et al. ein Polymer aus  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CMe})_2\text{Fe}]$  (**61**) mit dem MORTREUX-System  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ArOH}$  zu realisieren, konnten zunächst nur [4]Ferrocenophane erhalten werden, welche die Integration des

verwendeten Phenols in den Kohlenstoffanker aufzeigten.<sup>[174]</sup> Mit dem Nitridokomplex  $[N\equiv Mo(OSiPh_3)_3py]$  gelang schließlich auch die Dimerisierung von **61** (Schema 39).<sup>[175]</sup> Zuvor war es der Gruppe um BUNZ gelungen, die Homometathese- wie auch Polymerisationsprodukte ausgehend von mit längeren organischen Resten substituierten Ferrocenen zu erhalten.<sup>[176]</sup> Ebenso zeigten KOTORA et al. die ACM von organischen Alkinen mit Ferrocenylpropin.<sup>[177]</sup> Folgend sollen die Synthesen von symmetrischen 1,1'-Dialkynylferrocenen sowie die mit diesen Verbindungen durchgeführten Metathesereaktionen dargestellt werden.

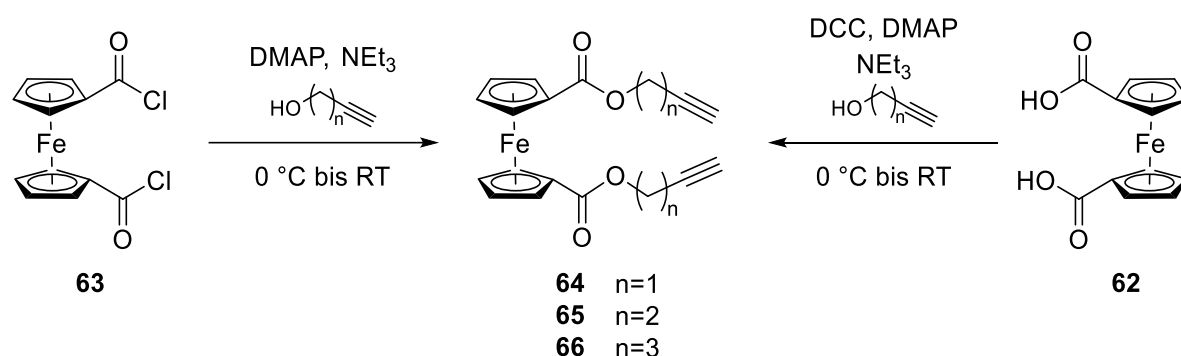


Schema 39: Reaktion von 1,1'-Bispropinyl-Ferrocen (**61**); a) versuchte Metathese mit  $Mo(CO)_6/ArOH$ ; b) Dimerisierung durch Homometathese in Gegenwart des Nitridokomplexes  $[N\equiv Mo(OSiPh_3)_3py]$ .

#### 2.1.4.1 Substratsynthese

Die Synthese der für die RCAM verwendeten 1,1'-Dialkynylferrocene sollte ausgehend von der entsprechenden Ferrocendicarbonsäure  $[(C_5H_4COOH)_2Fe]$  (**62**) durch eine Veresterungsreaktion stattfinden (Schema 40). TAMM et al. entwickelten 2013 eine vereinfachte Synthese des 1,1'-Diesters  $[(C_5H_4COOEt)_2Fe]$ , welcher in einer simplen Verseifungsreaktion zur entsprechenden 1,1'-Dicarbonsäure **62** umgewandelt werden kann. Aufgrund des großen Maßstabes, in dem diese Synthese durchgeführt wurde, konnte die noch im Arbeitskreis vorhandene Säure **62** für die folgende Synthese verwendet werden.<sup>[178]</sup> Die Veresterungsreaktion fand zunächst nach einer Synthese von KRAATZ et al. statt.<sup>[179]</sup> Die Säure **62** wurde in  $CH_2Cl_2$  vorgelegt und bei 0 °C mit DCC, DMAP und  $NEt_3$  versetzt. Es wurde schließlich 3-Butin-1-ol hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung konnte ein dunkler orangefarbener Feststoff gewonnen werden. Das gewünschte 1,1'-Dialkynylferrocen  $[(C_5H_4COO(CH_2)_2C\equiv CH)_2Fe]$  (**65**) konnte jedoch nicht in reiner Form erhalten werden. Auch nach mehrmaliger Umkristallisation konnten NMR-spektroskopisch große Mengen Dicyclohexylharnstoff nachgewiesen werden, welches aus der Reaktion von DCC mit der Carbonsäure **62** stammt. Es wurde schließlich die

Veresterung, welche in Schema 40 dargestellt ist, ausgehend vom Säurechlorid<sup>[178]</sup> durchgeführt.<sup>[180]</sup> Hierfür wurden DMAP, NEt<sub>3</sub> und das entsprechende Alkinol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und auf 0 °C gekühlt, bevor das Ferrocensäuredichlorid [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COCl)<sub>2</sub>Fe] (**63**), ebenfalls in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, langsam mit Hilfe eines Tropftrichters hinzugefügt wurde. Die resultierende Reaktionslösung wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatografischer Reinigung konnten so die 1,1'-Dialkinylferrocene [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C≡CH)<sub>2</sub>Fe] (n = 1 **64**; n = 2 **65**; n = 3 **66**) in hohen Ausbeuten von jeweils 89%, 82% und 94% erhalten werden.



Schema 40: Synthese der 1,1'-Dialkinylferrocene **64**, **65** und **66** ausgehend von **63**; ausgehend von **62** konnte das Produkt nicht sauber erhalten werden.

Die 1,1'-Dialkinylferrocene **64**, **65** und **66** konnten mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren zeigen die für substituierte Ferrocene charakteristischen Multipletts für die α- und β-Protonen der Cyclopentadienylringe bei einer chemischen Verschiebung von jeweils 4.90 ppm und 4.49 ppm für **64**, 4.85 ppm und 4.43 ppm für **65** und 4.83 ppm und 4.42 ppm für **66**. Auch die Seitenketten sind deutlich in den NMR Spektren erkennbar und jedes Produkt zeigt das charakteristische Triplet für das terminale Alkinproton bei einer chemischen Verschiebung von 2.52 ppm in **64**, 2.05 ppm in **65** und 2.01 ppm in **66** mit einer kleinen Kopplungskonstante. Die NMR-Verschiebungen von **64** und **65** stimmen mit den erst kürzlich von CURRAN et al. veröffentlichten Werten überein.<sup>[181]</sup> Auch für das Pentinylderivat **66** wurde bereits im Jahr 2000 eine Synthese veröffentlicht, jedoch konnten hierfür keine analytischen Daten zum Vergleich erhalten werden.<sup>[182]</sup>

Vom Butinolderivat **65** konnten aus einer gesättigten Lösung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Diffusion einer Pentanlösung erstmals für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Aus einer gesättigten DCM-Lösung konnten ebenfalls durch Übersichten mit Hexan für die röntgenografische Analyse geeignete Kristalle des Pentinolderivats **66** erhalten werden. Bei



mehreren Versuchen, das Propargylderivat **64** zu kristallisieren, konnte lediglich ein Pulver erhalten werden. Die Ferrocenverbindung mit Butinresten **65** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ , eine ORTEP-Darstellung von **65** ist in Abbildung 14 zu sehen.

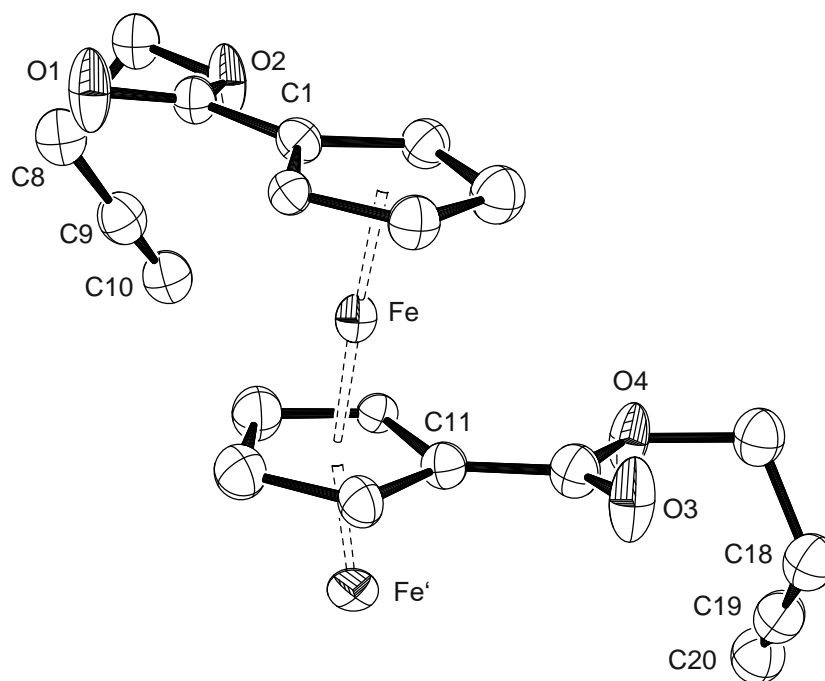


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **65**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–Ct1 1.6947(12), Fe–Ct11 1.6695(12), Ct1–Fe–Ct11 176.96(8), C9–C10 1.186(11), C8–C9–C10 177.2(9), C19–C20 1.165(12), C18–C19–C20 178.1(10).

Die Fe–Ct Abstände ebenso wie die Bindungslängen und -winkel der Alkineinheiten zeigen keine Besonderheiten. Die Alkineinheiten sind mit Bindungswinkeln von 177.2(9) ° und 178.1(10) ° linear, ebenso wie die Ferroceneinheit an sich mit einem Ct1–Fe–Ct11 Winkel von 176.96(8) °. Interessanterweise weist die Eisenposition eine Unordnung auf, sodass die Hauptposition Fe lediglich zu etwa 76% besetzt ist. Die ungeordnete Position Fe', besetzt mit 24%, verbindet die Ferroceneinheiten untereinander, sodass eine Art Kette von eisenverbrückten Ferroceneinheiten entsteht. Eine ORTEP-Darstellung dieser „Ferrocenkette“ ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Abstände der Eisenposition zu den Centroiden sind mit Fe–Ct1 1.6947(12) und Fe–Ct11 1.6695(12) sowie Fe'–Ct1 1.760(4) Å und Fe'–Ct11 1.730(4) Å geringfügig länger als für vergleichbare symmetrisch substituierte 1,1'-Ferrocene.<sup>[183-185]</sup> Dies ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Unordnung auf der Eisenposition bedingt. Die ungeordnete Position legt ebenfalls nahe, dass auch die Cp-Ringe eine gewisse Unordnung aufzeigen sollten.

Die zentrale Lage von Fe' zwischen den einzelnen Ferroceneinheiten verhindert jedoch die Beobachtung dergleichen. Dennoch können auch die Kohlenstoffpositionen lediglich als Mittelwert der Atome in Verbindung mit Fe und Fe' betrachtet werden. Der Torsionswinkel C1–Ct1–Ct11–C11 gibt mit  $146.2(5)^\circ$  die ekliptische antiklinale Anordnung der Substituenten an den Cp-Ringen wieder.

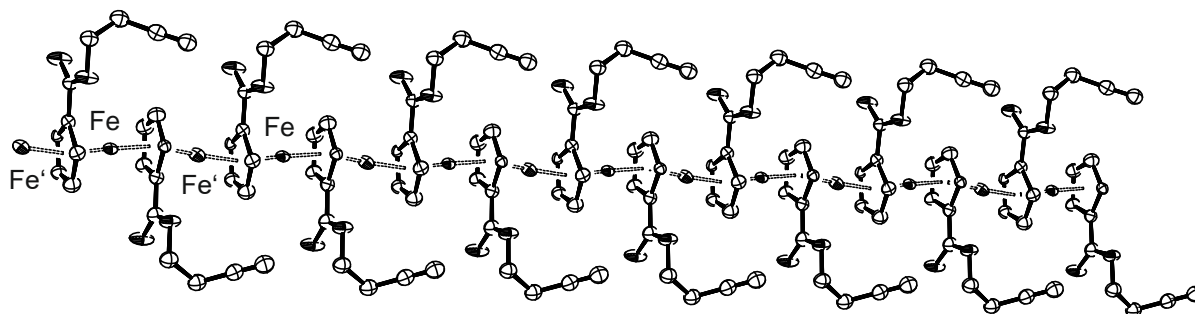


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der über die ungeordnete Eisenposition Fe' verbrückten Ferroceneinheiten in **65** (Besetzung der Eisenposition Fe 76%, Fe' 24%); auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Für die analoge Pentinylverbindung **66** konnte eine solche Unordnung auf der Eisenposition nicht beobachtet werden. Das Pentinylferrocen **66** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , eine ORTEP-Darstellung von **66** ist in Abbildung 16 zu sehen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich lediglich ein halbes Molekül, welches durch ein Inversionszentrum vervollständigt wird. Der Winkel Ct–Fe–Ct' ergibt sich somit symmetriebedingt zu  $180.0^\circ$ . Der Abstand des Eisens zum Centroid liegt mit  $1.6523(7) \text{ \AA}$  im gleichen Bereich wie bei **65**. Auch die Alkineinheit zeigt mit einem C9–C10–C11 Winkel von  $176.3(2)^\circ$  und einer C10–C11 Bindungslänge von  $1.127(2) \text{ \AA}$  eine lineare C≡C–Dreifachbindung. Der ebenfalls aus der Symmetrie resultierende Torsionswinkel C1–Ct–Ct'–C1' von  $180.0^\circ$  gibt die gestaffelte anti-periplanare Anordnung der Substituenten an den Cp-Ringen wieder.

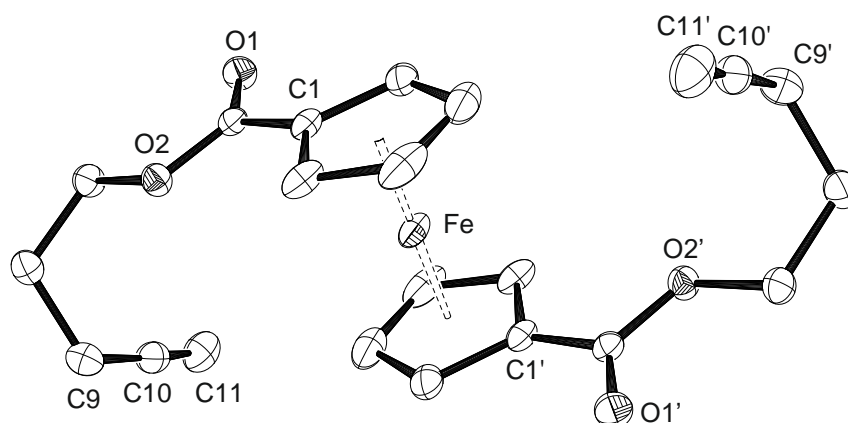
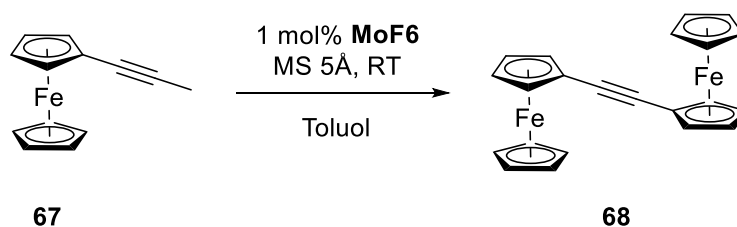


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **66**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–Ct 1.6523(7), Ct–Fe–Ct' 180.0, C10–C11 1.127(2), C9–C10–C11 176.3(2).

#### 2.1.4.2 Katalytische Metathese

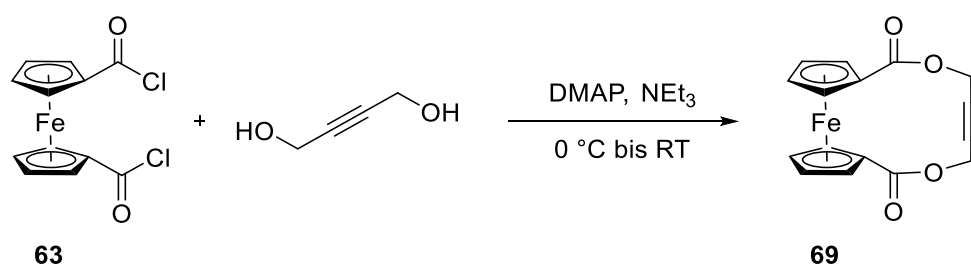
Um festzustellen, ob **MoF6** in der Lage ist auch metallorganische Substrate in einer Metathesereaktion umzusetzen, wurde zunächst die Homometathese von Propinylferrocen [CpFe{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C≡CMe}] (**67**) durchgeführt, welches dem Chemikalienbestand des Arbeitskreises entnommen werden konnte (Schema 41). Für die Metathesereaktion wurde **67** mit MS 5Å in Toluol (0.2 M) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6** (1 mol%) als Feststoff hinzugegeben wurde. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmischung über Silica filtriert und das dimere Metatheseprodukt **68** konnte als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 77% erhalten werden. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert und die erhaltenen Werte stimmen mit der Literatur überein. Im Vergleich zum MORTREUX-System konnte mit **MoF6** eine höhere Ausbeute bei deutlich milderen Bedingungen erreicht werden.<sup>[173]</sup>



Schema 41: Homometathese von Propinylferrocen **67** mit **MoF6**; Reaktionsbedingungen: Substrat **68** 0.5 mmol, MS 5Å 500 mg, **MoF6** 1 mol%, Toluol 2.5 mL.

Es wurde nun weiterhin die RCAM der zuvor vorgestellten 1,1'-substituierten Ferrocenverbindungen **64**, **65** und **66** durchgeführt. Das jeweilige Substrat wurde unter Schutzgas mit MS 5Å in Toluol vorgelegt (4.5 mM) und einige Minuten gerührt, bevor der Katalysator **MoF6** (2 mol%) als Feststoff hinzugegeben wurde. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die orangefarbene Suspension über wenig Silica filtriert, der Filterkuchen mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

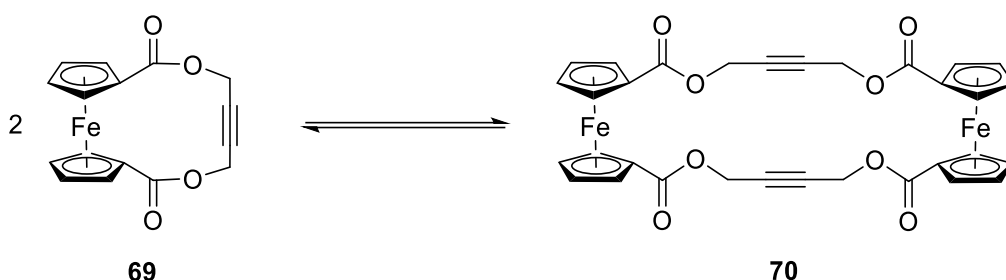
Im Fall des Propargylderivats **64** konnte keine Reaktion beobachtet werden, was sich mit der früheren Beobachtung deckt, dass propargylische Ester nicht durch **MoF6** in einer Metathesereaktion umgesetzt werden können.<sup>[131]</sup> Auch in der weiterführenden Literatur finden sich hierzu nur wenige Beispiele und es werden einige kurze Versuche zur Erklärung dieses Sachverhaltes unternommen.<sup>[60,62,136]</sup> Um den Ringschluss dennoch zu realisieren, sollte das [8]Ferrocenophan [Fe{Cp(COO(CH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>C≡C}] (**69**) durch eine Veresterung des Ferrocensäuredichlorids **63** mit 2-Butin-1,4-diol erreicht werden.<sup>[180]</sup> Für die Reaktion, welche in Schema 42 dargestellt ist, wurden DMAP, NEt<sub>3</sub> und der Alkohol bei 0 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Nachdem das Säurechlorid **63** als DCM-Lösung mit Hilfe eines Tropftrichters hinzugefügt wurde, wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung ergab die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung jedoch, dass sich auch hier das gewünschte Ferrocenophan **69** nicht gebildet hatte.



Schema 42: Versuchte Darstellung des [8]Ferrocenophans **69** durch Veresterung von **63** mit 2-Butin-1,4-diol.

Zusätzlich wurden theoretische Berechnungen bezüglich der RCAM von **64** angestellt. Es wurden hier die Energieminima des [8]Ferrocenophans **69** und des analogen Dimers **70**, welches ebenfalls durch RCAM erhalten werden könnte, durch computerchemische Methoden bestimmt. Durch die Berechnung und die Differenzbestimmung der Minima lässt sich vorhersagen, ob bei der RCAM von **64** bevorzugt der monomere Ringschluss zu **69** erfolgt, oder ob das entsprechende Dimer **70** gebildet wird. Die Energieminima von **69** und **70** wurden mit dem B3LYP Dichtefunktional bestimmt.<sup>[186,187]</sup> Enthalpische und entropische Beiträge wurden mit

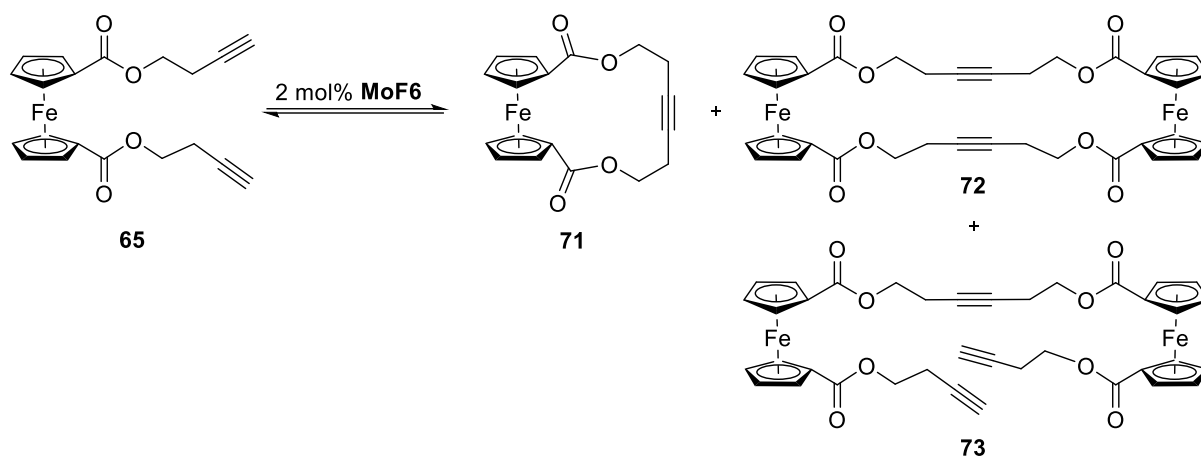
Methoden der statistischen Thermodynamik bestimmt, wie sie im Gaussian09-Programmpaket enthalten sind.<sup>[188]</sup> Die Energiedifferenz zwischen zwei Molekülen **69** und einem Molekül **70** ergibt sich hier mit einer relativen Energie von  $\Delta E_0 = -14.06 \text{ kcal mol}^{-1}$  und einer freien Gibbs-Energie von  $\Delta G_{298} = -4.48 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Es zeigt sich somit, dass im Falle des Propargylderivats **64** der dimere Ringschluss zu **70** gegenüber dem monomeren Ringschluss zu **69** bevorzugt ist. Dies könnte ein weiterer Grund sein, warum bei der katalytischen Umsetzung von **64** mit **MoF6** das angestrebte Ferrocenophan **69** nicht beobachtet werden konnte.



Schema 43: Der theoretischen Berechnung zu Grunde liegenden Gleichgewichtsreaktion von 2 Molekülen **69** zu einem Molekül **70**.

Bei der RCAM des Butinolderivats **65** mit dem Katalysator **MoF6** konnte hingegen nach zwei Stunden Reaktionszeit das gewünschte [10]Ferrocenophan  $[\text{Fe}\{\text{Cp}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2\})_2\text{C}\equiv\text{C}]$  (**71**) mit einer Ausbeute von 93% erhalten werden. Auch bei einer Erhöhung der Substratkonzentration auf 21 mM bildete sich **71** in einer Ausbeute von 92%. Bei einer weiteren Erhöhung der Substratkonzentration auf 125 mM konnte durch Massenspektrometrie neben dem Edukt auch weiterhin das gewünschte monomer ringgeschlossene Ferrocenophan **71** beobachtet werden. Des Weiteren zeigte das Massenspektrum zwei dimere Metatheseprodukte **72** und **73** (Schema 44). Nicht reagiertes Edukt **65** konnte mit einer Massenzahl von  $m/z = 378.1$  identifiziert werden, das monomere Ferrocenophan **71** zeigt einen Molekülpeak bei  $m/z = 352.0$ . Dem gegenüber können das ringgeschlossene Dimer **72** sowie das offene acyclische Dimer **73** mit Massenzahlen von jeweils 704.8 und 730.0 bestimmt werden. Ebenso wie für **69** wurde auch für **71** eine Energie für die Gleichgewichtsreaktion zum entsprechenden Dimer **72** durch computerchemische Methoden bestimmt. Diese liegt mit einer relativen Energie von  $\Delta E_0 = -3.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  und einer Gibbs-Energie von  $\Delta G_{298} = 7.44 \text{ kcal mol}^{-1}$  deutlich höher als für das zuvor beschriebene Propargylsystem 2(**69**)/**70**. Die Beobachtung, dass bei der RCAM von **65** bevorzugt der monomere Ringschluss zu **71** erhalten wird, liegt damit im Einklang mit den theoretisch bestimmten Werten. Die hohe Gibbs-Energie für das Gleichgewichtssystem 2(**71**)/**72** von  $\Delta G_{298} = 7.44 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist sogar größer als bei früheren Arbeiten der Gruppe um TAMM, bei

denen die theoretische Bestimmung des Gleichgewichts zur Vorhersage des Ausgangs einer RCAM verwendet wurde.<sup>[131,189]</sup>



Schema 44: RCAM von **65** mit 2 mol% **MoF6** und einer Substratkonzentration von 125 mM in Toluol bei Anwesenheit von MS 5Å.

Von dem [10]Ferrocenophan **71** konnten aus einer warm gesättigten Toluollösung bei tiefer Temperatur von  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* und eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 17 zu sehen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich lediglich ein halbes Molekül, die zweite Hälfte der Struktur wird über eine zweizählige Drehachse generiert. Die Fe–Ct Abstände sind mit  $1.6414(6)\text{ Å}$  geringfügig kürzer als beim offenen Substrat **65**. Der Winkel zwischen den Cp-Ringen ist hingegen mit einem Ct–Fe–Ct Winkel von  $178.809(1)^{\circ}$  etwas näher an der Linearität als der entsprechende Winkel in **65**. Im Vergleich dazu liegt die Alkyneinheit im ringgeschlossenen **71** aufgrund der nun auftretenden Ringspannung weniger linear vor als beim offenen disubstituierten Ferrocen **65**. Auch die C9–C9′ Bindungslänge ist mit  $1.193(2)\text{ Å}$  geringfügig länger. Nichtsdestotrotz ist der C8–C9–C9′ Winkel mit  $172.1(2)^{\circ}$  weiterhin nah an der Linearität. Der Torsionswinkel C1–Ct–Ct′–C1′ von  $90.96(9)^{\circ}$  zeigt an, dass sich die Orientierung der beiden Cyclopentadienylringe zueinander zwischen einer synklinal ekliptischen und einer antiklinal gestaffelten Anordnung befindet. Die Carbonylgruppen der Esterfunktionalitäten sind hierbei gegensätzlich angeordnet.

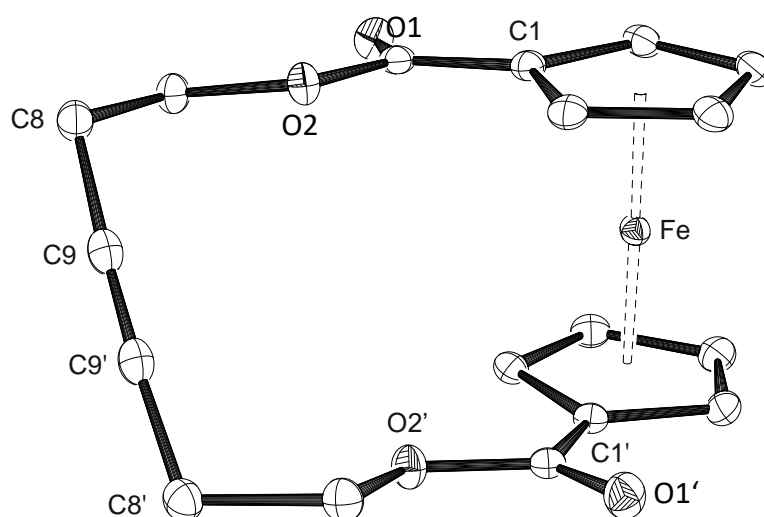
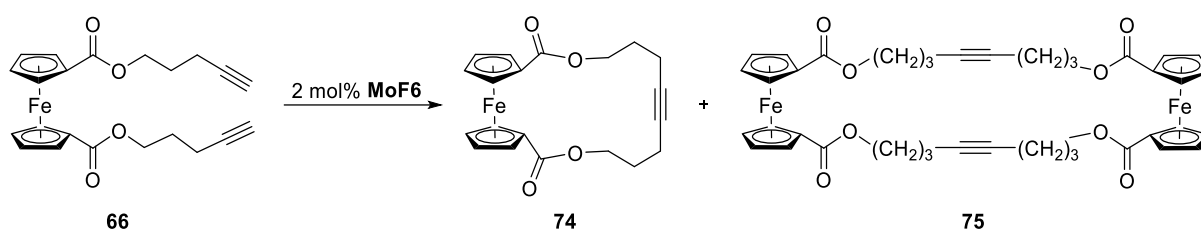


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **71**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–Ct 1.6414(6), Ct–Fe–Ct 178.809(1), C9–C9' 1.193(2), C8–C9–C9' 172.1(2).

Bei der RCAM des Pentinylferrocens **66** mit 2 mol% **MoF6** (Schema 45) und einer Reaktionszeit von zwei Stunden konnten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum neben den Peaks des gewünschten Produkts  $[\text{Fe}\{\text{Cp}(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\})_2\text{C}\equiv\text{C}]$  (**74**) die Signale einer weiteren Spezies beobachtet werden. Die Abwesenheit des Signals des terminalen Protons deutet jedoch darauf hin, dass das Edukt **66** vollständig verbraucht wurde.



Schema 45: RCAM von **66** mit 2 mol% **MoF6**, Darstellung der wahrscheinlichen Produkte **74** und **75**; Reaktionsbedingungen: Substrat **66** (0.25 mmol), MS 5 Å (500 mg), Katalysator **MoF6** (2 mol%), Toluol (56 mL, 4.5 mM).

Die Metathese wurde erneut mit 2 mol% **MoF6** als Katalysator mit einer verlängerten Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt. Es konnten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wieder mehrere Spezies gefunden werden, welche nun allerdings ein anderes Verhältnis aufweisen. Das charakte-

ristische Signal für das terminale Proton  $\text{C}\equiv\text{CH}$  kann weder im Protonen- noch im Kohlenstoffspektrum gefunden werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, welches in Abbildung 18 zu sehen ist, deutet auf zwei Ferrocenverbindungen im Verhältnis 2:1 hin. Dies wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (siehe Abbildung 58, Kapitel 4.7.2.2) bestätigt. Weiterhin wäre es denkbar, dass neben dem gewünschten monomeren Ringschlussprodukt **74** ein dimerer Ringschluss zu **75** stattgefunden hat (Schema 45). Das zweite Signal der Ferrocenprotonen der Hauptspezies bei etwa 4.4 ppm überlagert mit dem zu der Verbindung gehörenden Triplet der am Sauerstoff gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe sowie mit einem Ferrocensignal der zweiten Spezies. Es ist also anhand der NMR-Spektren keine weitere Aussage über die Struktur und Konnektivität der vorliegenden Spezies zu treffen.

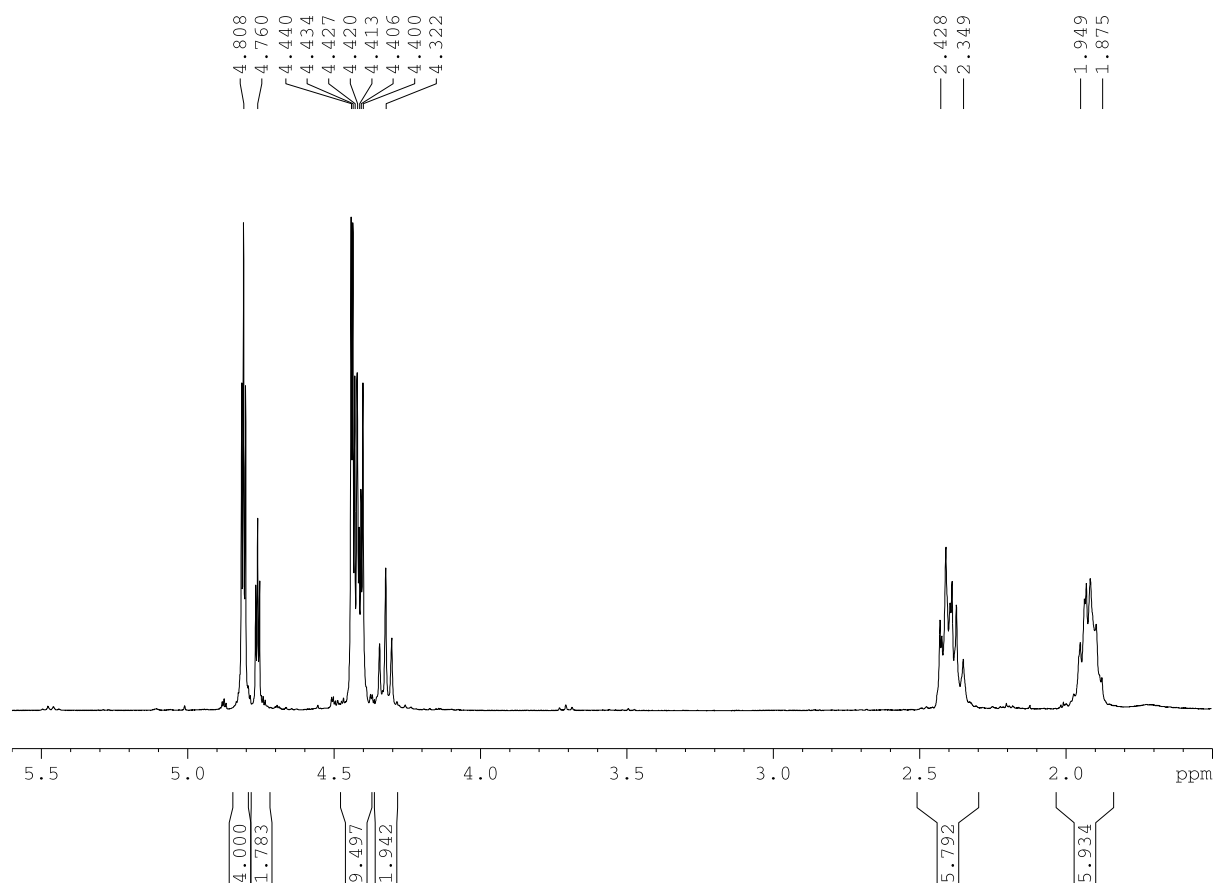


Abbildung 18:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der RCAM von **66** mit 2 mol% **MoF6** nach einer Reaktionszeit von vier Stunden.

Mit Hilfe von Massenspektrometrie konnten die Verbindungen **74** und **75** schließlich nachgewiesen werden. Für die jeweiligen Natriumsalze konnten Massenpeaks bei  $m/z = 403.06$  (monomere Ring **74**) und  $m/z = 783.13$  (dimerer Ring **75**) beobachtet werden. Es ist zu erkennen, dass der Hauptanteil der Mischung aus dem dimeren Ringschlussprodukt **75** besteht. Wie auch



schon durch die NMR-Spektren angedeutet, liegt ein Produktverhältnis von etwa 2:1 vor. Leider konnte auch nach mehreren Kristallisationsversuchen des Gemisches von **74** und **75** lediglich ein orangefarbenes Pulver erhalten werden.

Aufgrund der Größe des resultierenden monomeren Ferrocenophans **74** in Verbindung mit der rigiden Ferroceneinheit liegt die Vermutung nahe, dass das Muster der  $\beta$ -propargylischen Einheit im analogen Ferrocenophan **71** deutliche Vorteile beim Ringschluss durch Metathese aufweist.

### 2.1.4.3 Komplexierung

Nach der erfolgreichen RCAM von **65** zum Ferrocenophan **71** sollte die weitere Reaktivität des so erhaltenen cyclischen Moleküls untersucht werden. Es wurden hierfür einige Komplektierungsreaktionen mit späten Übergangsmetallen durchgeführt. Schon lange sind Metallkomplexe mit Ferrocenliganden bekannt. Den größten Anteil an chelatisierenden Liganden haben hierbei phosphorfunktoralisierte Ferrocene, wobei das 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (dppf, **76**; Abbildung 19) als bekanntestes Beispiel zu nennen ist. Eine Vielzahl an Metallkomplexen und ihre katalytischen Anwendungen konnten seit Mitte der 1980er Jahre erschlossen werden.<sup>[190]</sup> Neben Phosphor konnten auch andere koordinierende Heteroatome in die Liganden eingebunden werden.<sup>[191]</sup> Erst kürzlich stellten TAMM et al. Ferrocene vor, welche symmetrisch durch superbasische Imidazolin-2-Imine (**77**; Abbildung 19) substituiert sind.<sup>[184,185]</sup>

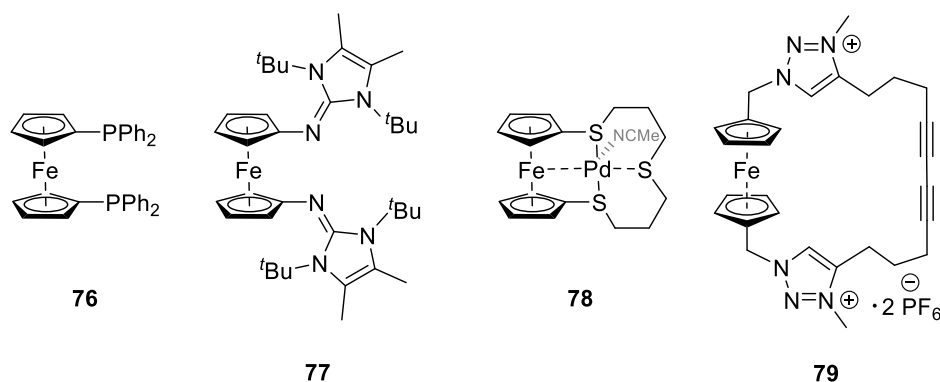
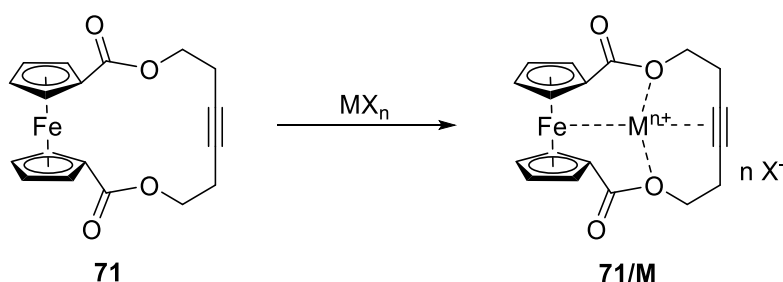


Abbildung 19: Beispiele von chelatisierenden Ferrocenliganden **76** und **77**; Beispiel eines Trithiaferrocenophans mit Pd(II) **78**; Diinverbrücktes Ferrocenophan **79** als Beispiel eines redoxaktiven Ionensensors.

Obwohl bei der Komplexierung der oben genannten chelatisierenden Liganden **76** und **77** ein Ferrocenophan mit dem eingesetzten Metall in der Brücke entsteht, so gibt es nur wenige Beispiele von Ferrocenophanen als Liganden für die Komplexierung von Metallen. Die größte Aufmerksamkeit haben schwefelhaltige Kronenether erhalten, welche die Komplexierung insbesondere von weichen Metallen wie Palladium (**78**; Abbildung 19) unterstützen.<sup>[192]</sup> SATO et al. zeigten in vielen Arbeiten der 1980er und 1990er Jahre, dass die Ringgröße des eingesetzten Ferrocenophans einen großen Einfluss darauf hat, wie das Metall durch den Liganden komplexiert wird. Es konnten hierbei auch Verbindungen identifiziert werden, in welchen eine Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom des Ferrocenophans und des komplexierten Metalls auftritt.<sup>[193-195]</sup> Im Fall von Pd(II) Verbindungen mit Tetrathia[n]ferrocenophanen konnte gezeigt werden, dass die Stärke dieser Wechselwirkung ebenfalls abhängig von der Ringgröße des Liganden ist.<sup>[194]</sup> Auch die strukturelle Aufklärung einiger Komplexe gelang schließlich.<sup>[192,196]</sup> Des Weiteren führt die Verwendung von Selenoferrocenophanen oder gemischten Thiaselenoferrocenophanen zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[197]</sup> Stickstoffhaltige Ferrocenophane, wie zum Beispiel das in Abbildung 19 beispielhaft dargestellte Diinverbrückte **79**, werden auf Grund der elektronischen Eigenschaften des Ferrocens gerne als redoxaktive Ionensensoren verwendet.<sup>[198]</sup>

Für die Komplexierung des durch RCAM erhaltenen Ferrocenophans **71** wurden zunächst Pd(II), Au(I) und Ag(I) Verbindungen mit möglichst großen Gegenionen verwendet, sodass eine wie in Schema 46 dargestellte Komplexierung stattfinden kann. Durch die Esterfunktion und die elektronenreiche C≡C–Dreifachbindung sollte das Metall möglichst innerhalb des macrocyclischen Ferrocenophans stabilisiert werden.



Schema 46: Vorgeschlagene Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit **71** als Ligand;  $\text{MX}_n$ :  $(\text{MeCN})_4\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ ;  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)$ ;  $(\text{SMe}_2)\text{AuCl}$ .

Um eine 1:1 Komplexbildung zu gewährleisten, werden in einer GloveBox 20 mg **71** in 1 mL THF gelöst und mit einer Lösung von einem Äquivalent  $\text{MX}_n$  in 1 mL THF zusammengebracht.

Die resultierenden Reaktionsmischungen werden 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Im Falle des Au(I)-Salzes wird zusätzlich unter Ausschluss von Licht gearbeitet. Nach Filtration über wenig Celite wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es können die Palladiumverbindung **71/Pd** als hellbraunes Pulver sowie die Gold- und Silberverbindungen **71/Au** und **71/Ag** als orangefarbene Pulver erhalten werden. Die von diesen Verbindungen erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren lassen darauf schließen, dass eine Koordination von  $\text{MX}_n$  an das Ferrocenophan **71** stattgefunden hat. Die Protonen-Spektren sind in Abbildung 20 zusammengefasst. Während für **71/Ag** die Signale für die Cp-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 4.90 ppm und 4.72 ppm wie auch für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei 4.37 ppm und 2.77 ppm weiterhin als klar definierte Multipletts zu erkennen sind, so sind im Spektrum von **71/Au** für die Cp-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 4.67 ppm und 4.49 ppm breite Singulets zu erkennen. Die Verbreiterung der Signale deutet auf einen dynamischen Prozess auf der NMR-Zeitskala hin, wie es bereits von SATO et al. für Palladium- und Platin-Derivate von **78** beschrieben wurde.<sup>[194,195]</sup> Ein weitaus schnellerer dynamischer Prozess kann für die Palladiumverbindung **71/Pd** vermutet werden. Die Signale der Ferrocenprotonen erscheinen hier als ein breites unklares Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 4.99-4.29 ppm, die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Seitenkette zeigen breite Singulets bei 3.79 ppm und 1.90 ppm. Im Vergleich dazu deutet sich bei der Goldverbindung **71/Au** weiterhin eine Tripletttaufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei einer Verschiebung von 4.13 ppm und 2.53 ppm an. Die Spektren von **71/Ag** und **71/Pd** zeigen zusätzlich koordinierte THF-Moleküle.

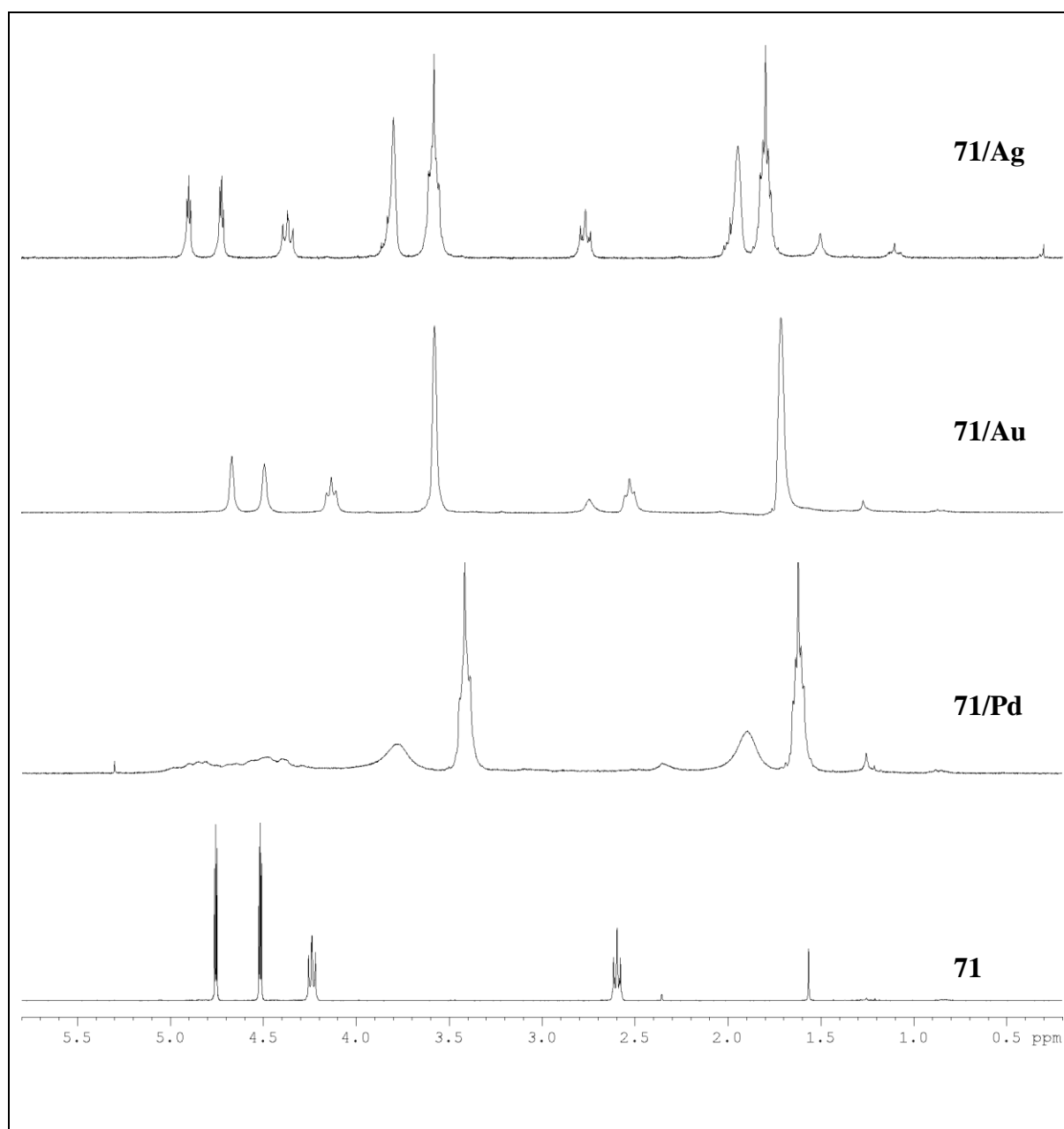


Abbildung 20:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (200.1 MHz) von **71** ( $\text{CDCl}_3$ ), **71/Pd** ( $\text{CDCl}_3$ ), **71/Au** ( $\text{thf-d}_8$ ) und **71/Ag** ( $\text{thf-d}_8$ ).

Zur weiteren Charakterisierung der Übergangsmetallkomplexe **71/M** wurde versucht von diesen Verbindungen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Der Palladiumkomplex konnte jedoch unter Verwendung verschiedener Kristallisationsmedien lediglich als hellbraunes Pulver erhalten werden. Im Fall der Goldverbindung **71/Au** gelang es aus einer THF-Lösung durch Übersichten mit  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Ausschluss von Licht geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Es stellte sich heraus, dass es sich bei dem orangefarbenen Kristall um ein Polymorph des freien Liganden **71** handelt. Während **71** in einer orthorhombischen Raumgruppe kristallisiert, kann für die polymorphe Struktur **71<sup>a</sup>** die trikline

Raumgruppe  $P\bar{1}$  identifiziert werden. Eine ORTEP-Darstellung des erhaltenen Polymorphs **71<sup>a</sup>** ist in Abbildung 21 dargestellt, die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

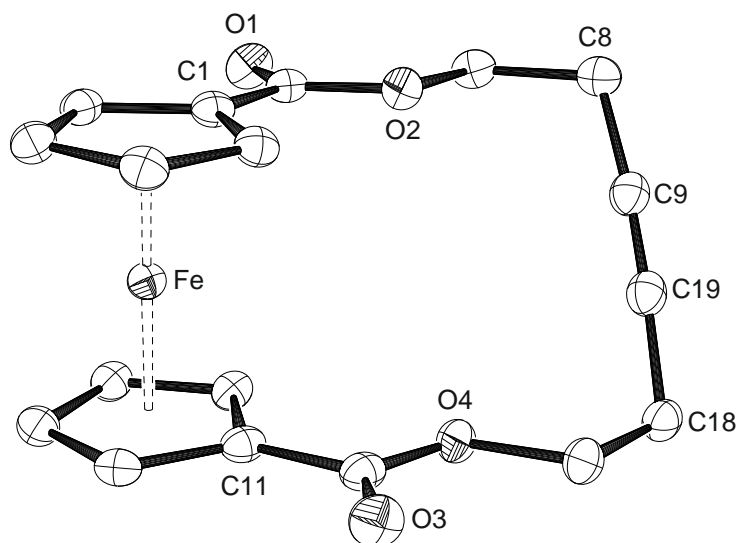


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im triklinen Polymorph von **71<sup>a</sup>**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–Ct1 1.6559(3), Fe–Ct11 1.6574(3), Ct1–Fe–Ct11 179.35(2), C9–C19 1.193(3), C8–C9–C19 175.5(2), C9–C19–C18 177.1(2).

In der triklinen Polymorphstruktur **71<sup>a</sup>** ist zu erkennen, dass die Ferroceneinheit mit einem Ct1–Fe–Ct11 Winkel von 179.35(2) ° geringfügig näher an der Linearität ist als in der orthorhombischen Struktur **71<sup>o</sup>** mit einem Winkel von 178.809(1) °. Auch die Alkineinheit zeigt einen höheren Grad der Linearität mit einem gemittelten Winkel von etwa 176.3 ° im Vergleich zu dem kleineren C8–C9–C9' Winkel von 172.1(2) ° in **71<sup>o</sup>**. Die Bindungslänge der Dreifachbindung unterscheidet sich nicht. Aufgrund der in **71<sup>a</sup>** stärker ausgeprägten Linearität und der resultierenden Ringspannung verlängern sich die Fe–Ct Abstände im Vergleich zu **71<sup>o</sup>** geringfügig. Es können für die Struktur **71<sup>a</sup>** zwei Fe–Ct Abstände von 1.6559(3) Å und 1.6574(3) Å bestimmt werden. Bei **71<sup>o</sup>** sind beide Abstände vom Eisenatom zu den Centroiden mit 1.6414(6) Å aufgrund der Inversionssymmetrie gleich lang. Im gleichen Zug verringert sich der Torsionswinkel auf 86.1(1) °, sodass eine Annäherung an die synklinal ekliptische Anordnung der substituierten Cp-Ringe zueinander stattfindet. Aufgrund der marginalen Unterschiede der polymorphen Strukturen, welche bei der Betrachtung der asymmetrischen Einheit festzustellen sind, werden weiterhin die Unterschiede in der Packung untersucht (Abbildung 22). Zunächst ist zu erwähnen, dass die Dichte bei der Struktur **71<sup>o</sup>** mit 1.590 Mg m<sup>-3</sup> größer ist als die von

**71<sup>a</sup>** mit  $1.559 \text{ Mg m}^{-3}$ , sodass sich bei **71<sup>o</sup>** vier Moleküle pro Zelle ergeben und bei **71<sup>a</sup>** lediglich zwei. Bei einer Blickrichtung vom Eisenatom auf die Dreifachbindung ergeben sich die unterschiedlichen Packungen. Im Fall von **71<sup>o</sup>** liegen die Ferroceneinheiten in einer Zickzack Anordnung entlang der *b*-Achse vor. Dem gegenüber zeigt sich eine parallele Anordnung der Ferrocene entlang der *b*-Ebene für die Struktur von **71<sup>a</sup>**.

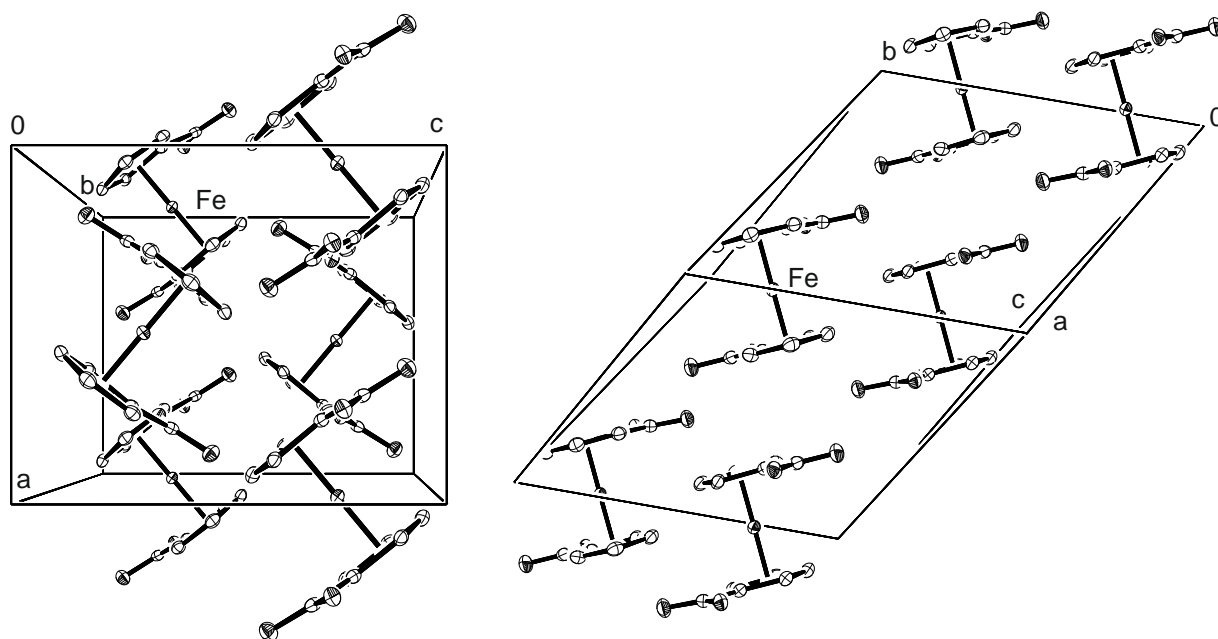
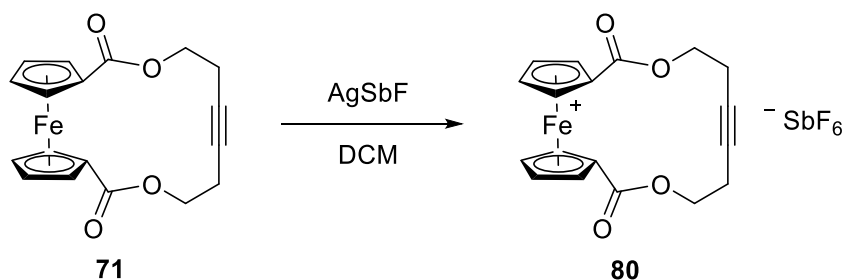


Abbildung 22: ORTEP-Darstellungen der Packungen von **71<sup>o</sup>** (links, Zickzack-Anordnung der Ferroceneinheit entlang der *b*-Achse) und **71<sup>a</sup>** (rechts, parallele Anordnung der Ferroceneinheit entlang der *b*-Ebene); der Übersichtlichkeit halber wird auf die Darstellung der Kohlenstoffkette sowie der Wasserstoffatome verzichtet.

Bei der versuchten Kristallisierung von **71/Ag** aus einer mit Hexan oder Et<sub>2</sub>O überschichteten Lösung von **71/Ag** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte die Zersetzung des Komplexes beobachtet werden. Es wurde eine grüne Lösung mit dunklem Niederschlag erhalten, welche vermutlich das durch Ag(I) oxidierte Ferroceniumion des Liganden **71** enthält. Silber(I)-Verbindungen in DCM sind eine bekannte Methode zur Oxidation von Ferrocenen.<sup>[199]</sup> Bei einem Kontrollexperiment (Schema 47) von **71** mit einem Äquivalent AgSbF<sub>6</sub> in DCM konnte sofort nach Zugabe des Silbersalzes ein Farbumschlag von orange nach dunkelgrün beobachtet werden. Es bildete sich schließlich zusätzlich ein Silberfilm an der Glaswand des Kolbens. Die Reaktionsmischung wurde nach 16 Stunden filtriert und die erhaltene dunkelgrüne DCM-Lösung mit Pentan überschichtet. Es konnte schließlich die Ferroceniumverbindung  $[\text{Fe(III)}\{\text{Cp}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2)\}_2\text{C}\equiv\text{C}]$

[SbF<sub>6</sub>] (**80**) in Form von blauen nadelförmigen Kristallen in einer Ausbeute von 96% erhalten werden.



Schema 47: Synthese des oxidierten Ferrocenophans **80** durch Reduktion mit AgSbF<sub>6</sub>; Reaktionsbedingungen: **71** (0.85 mmol) in DCM (3 mL), AgSbF<sub>6</sub> (0.85 mmol) in DCM (2 mL), 16 h, RT.

Mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie konnte die paramagnetische Natur der erhaltenen Verbindung **80** bestätigt werden. Es ergeben sich die Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen mit einem Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.37-1.29 ppm und einem Triplet bei 0.90 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz. Die Signale der Ferrocenprotonen befinden sich im paramagnetischen Bereich mit je einem Singulett und einer chemischen Verschiebung von -3.80 ppm und -5.43 ppm. Aus einer mit Hexan überschichteten DCM-Lösung von **80** konnten zusätzlich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das oxidierte Ferrocenophan **80** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, eine ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 23 zu sehen. Die Kohlenstoffkette zeigt eine Unordnung über fünf Atome von O2 bis C19 auf. Im Vergleich zum neutralen Ferrocenophan **71** sind bei der oxidierten Verbindung **80** längere Fe–Ct Abstände mit Bindungslängen von 1.7100(4) Å und 1.7131(4) Å zu beobachten. Der Winkel der Ferroceneinheit Ct1–Fe–Ct11 ist mit 178.11(3) ° weiterhin als linear anzusehen. Auch die Eigenschaften der Dreifachbindung sind mit einer C9–C19 Bindungslänge von 1.93(13) Å und den Bindungswinkeln C8–C9–C19 mit 173.3(8) ° und C9–C19–C18 mit 178.0(11) ° quasi unverändert. Lediglich der Torsionswinkel C1–Ct1–Ct11–C11 des oxidierten Ferrocenophans **80** verringert sich um etwas mehr als 10 ° im Vergleich zum neutralen Ferrocenophan **71** auf 79.2(2) °. Es findet somit mit der Oxidation eine Annäherung an die synklinal ekliptische Anordnung der Cp-Ringe zueinander statt.

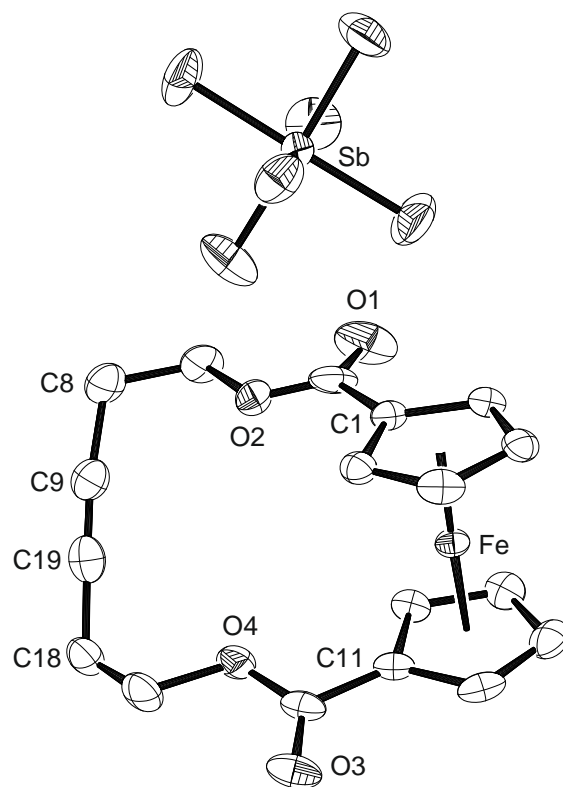


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **80**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome sowie der Unordnung in Teilen der Kohlenstoffkette (O2–C19) wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–Ct1 1.7100(4), Fe–Ct11 1.7131(4), Ct1–Fe–Ct11 178.11(3), C9–C19 1.193(13), C8–C9–C19 173.3(8), C9–C19–C18 178.0(11).

Aus einer mit Hexan überschichteten Lösung von **71/Ag** in THF konnten schließlich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung der so erhaltenen Molekülstruktur von **71/Ag** ist in Abbildung 24 zu sehen. Es zeigte sich, dass sich das Silberatom nicht im makrocyclischen Ferrocenophan befindet, sondern dass sich vielmehr ein Koordinationspolymer bildet, welches in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Wie in Abbildung 24 dargestellt sind zwei Ferrocenophane jeweils über die Carbonylsauerstoffe beziehungsweise die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung durch ein Silberatom koordiniert. Die asymmetrische Einheit enthält drei Ferrocenophane und drei Silberatome, von denen jedes durch ein zusätzliches Molekül THF koordiniert ist.



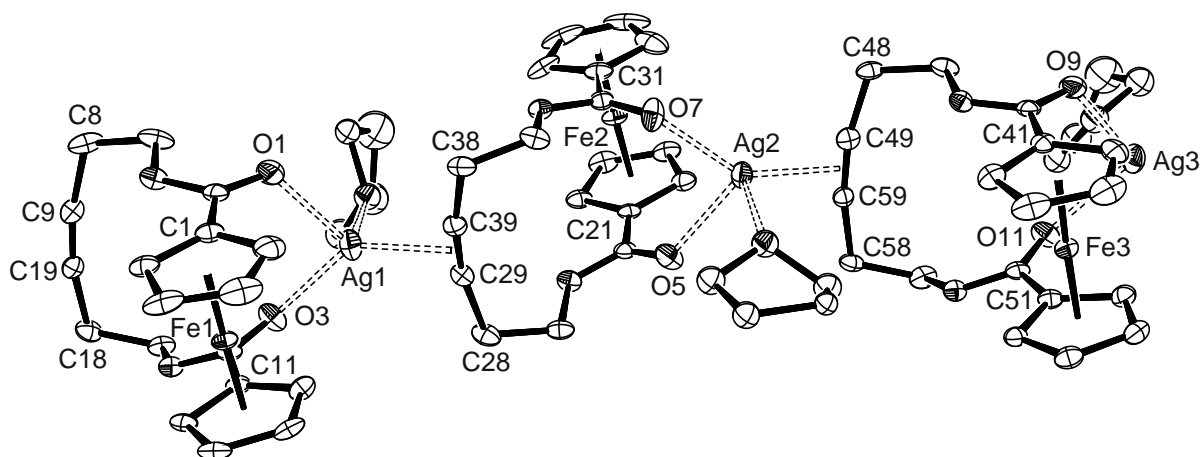


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **71/Ag**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome, der ungeordneten Position der THF-Moleküle sowie des Gegenions  $[\text{SbF}_6]^-$  wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in den Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst. In der Struktur des Koordinationspolymers **71/Ag** zeigen die Bindungsverhältnisse der Ferroceneinheiten im Vergleich zum freien Liganden **71** nur geringe Veränderungen auf. Die Abstände der Centroiden zu den Eisenatomen liegt in der gleichen Größenordnung wie bei **71**, während die Ct–Fe–Ct Winkel im Fall von Fe2 ( $174.49(4)^\circ$ ) und Fe3 ( $175.16(4)^\circ$ ) geringfügig größer sind als im freien Liganden **71** ( $172.1(2)^\circ$ ). Die Ferroceneinheit um Fe1 zeigt mit dem kleinsten Ct–Fe–Ct Winkel von  $168.20(4)^\circ$  den größten Torsionswinkel von  $24.3(3)^\circ$  auf. Der Torsionswinkel um Fe3 verringert sich um etwa  $10^\circ$  auf  $14.3(3)^\circ$  und im Vergleich dazu bei Fe2 noch einmal um die Hälfte auf einen Torsionswinkel von  $7.2(3)^\circ$ . Es ergeben sich somit für die drei Ferroceneinheiten der asymmetrischen Einheit von Fe1 über Fe3 zu Fe2 eine Annäherung von der synclinal gestaffelten ( $36^\circ$ ) Anordnung der substituierten Cp-Ringe hin zu einer synperiplanar ekliptischen ( $0^\circ$ ) Anordnung. Die Ag–O Abstände zu den Carbonylsauerstoffen sind im Mittel mit etwa  $2.3 \text{ \AA}$  nur geringfügig kleiner als die Abstände zu den Sauerstoffatomen der koordinierenden THF-Moleküle (Tabelle 1). Der Abstand Ag–(C $\equiv$ C) verringert sich weiterhin geringfügig auf  $2.2321(3) \text{ \AA}$  für die Bindung Ag1–(C29–C39), auf einen Wert von  $2.2390(3) \text{ \AA}$  für die Bindung Ag2–(C49–C59) und auf  $2.2453(3) \text{ \AA}$  für die Bindung Ag3–(C9–C19). Diese Werte liegen im selben Bereich wie andere Ag–(C $\equiv$ C) Abstände in vergleichbaren Verbindungen.<sup>[200]</sup>

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der Molekülstruktur von **71/Ag**; Bindungen mit Metallbeteiligung.

	Ct	Ct'	Ct–Fe–Ct'		O	O'	O(thf)
Fe1	1.6814(6)	1.6524(6)	168.20(4)	Ag1	2.357(3)	2.284(3)	2.430(5)
Fe2	1.6539(6)	1.6480(6)	174.49(4)	Ag2	2.342(3)	2.287(3)	2.451(5)
Fe3	1.6538(6)	1.6552(6)	175.16(4)	Ag3	2.302(3)	2.334(3)	2.427(3)

 Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] der Molekülstruktur von **71/Ag**; Bindungen mit Alkinbeteiligung.

		C–C $\equiv$ C	C $\equiv$ C–C	Ag–(C $\equiv$ C)
C9–C19	1.217(6)	168.9(5)	167.7(5)	2.2453(3)
C29–C39	1.209(6)	166.6(5)	167.2(5)	2.2321(3)
C49–C59	1.230(6)	166.3(5)	167.8(4)	2.2390(3)

## 2.1.5 Anwendungsbezogene Alkinmetathese

### 2.1.5.1 RCAM in der Naturstoffsynthese

Wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, wird die RCAM häufig in der organischen Synthesechemie und besonders in der Naturstoffsynthese großer cyclischer Systeme eingesetzt. In Kooperation mit S. HÖTLING und Prof. Dr. S. SCHULZ konnten bereits 2014 mit dem Wolframkatalysator **13a** Naturstoffsynthesen der Makrolide **81** und **82** mit Hilfe von RCAM und anschließender selektiver Hydrierung realisiert werden (Abbildung 25).<sup>[76]</sup> Während für den 14-gliedrigen Makrozyklus **81** eine verkürzte und einfachere Syntheseroute erschlossen werden konnte,

wurde das *R*-Enantiomer des 13-gliedrigen Malrozyklus **82** als ein neues Pheromon des Getreidekäfers *Oryzaephilus surinamensis* identifiziert.

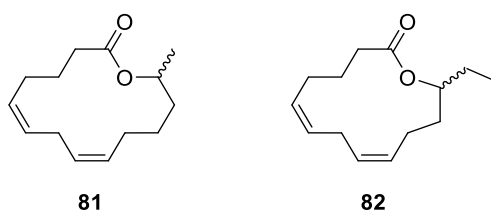
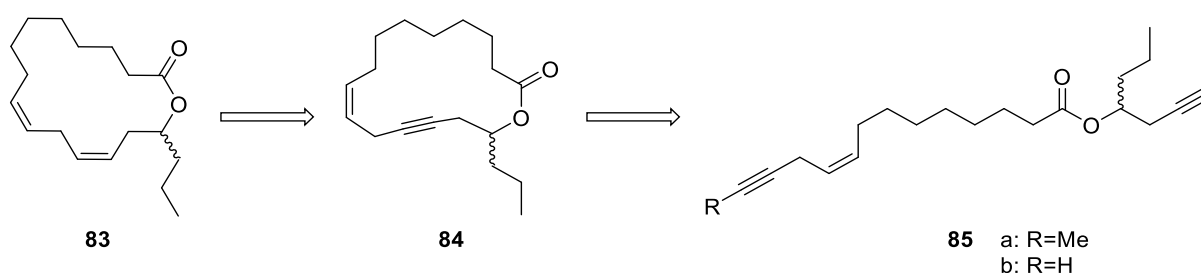


Abbildung 25: Durch RCAM mit dem Wolframkatalysator  $[\text{PhC}\equiv\text{W}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2\text{NIm}^t\text{Bu}]$  (**13a**) erhaltene Makrolide **81** und **82**.

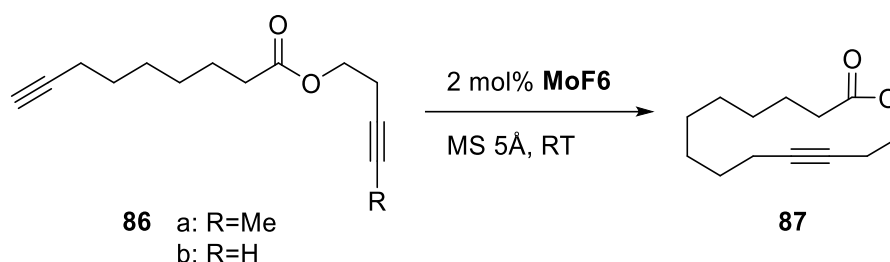
Bei späteren Untersuchungen der flüchtigen Bestandteile vom Kot des Getreidekäfers *O. surinamensis* konnte eine Fraktion erhalten werden, welche in hohem Maße anziehend auf für *O. surinamensis* gefährliche Raubparasiten war. Neben den bereits bekannten Pheromonen **81** und **82** konnte ein großer Anteil eines bislang unbekannten Stoffes festgestellt werden. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Hydrierung der erhaltenen Fraktion und anschließender massenspektrometrischer Analyse als die des Makrolids **83** identifiziert. Die unbekannte Verbindung sollte wie bereits die Makrolide **81** und **82** mit Hilfe von in diesem Fall terminaler RCAM durch den Katalysator **MoF6** synthetisiert werden. Die in Schema 48 dargestellten macrocyclischen Ester **84** werden im Anschluss an die RCAM hydriert. Es stellte sich schließlich nach Synthese von **83** und biologischen Tests heraus, dass das *R*-Enantiomer *R*-**83** ein Pheromon von *O. surinamensis* ist, welches ausschließlich die weiblichen Tiere anlockt. Die für die RCAM benötigten Substrate **85** wurden von S. HÖTLING zur Verfügung gestellt.<sup>[77]</sup>



Schema 48: Synthesepfung für das Zielprodukt **83**.

Zuvor wurde die RCAM des Modellsubstrats  $[\text{RC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{C}\equiv\text{CH}]$  (**86**; a: R = Me; b: R = H) durch den Katalysator **MoF6** angestrebt. Die Synthese von **86** erfolgt durch Esterbildung aus dem Undecinsäurechlorid und dem entsprechenden Alkohol und konnte dem Chemikalienbestand des Arbeitskreises entnommen werden. Auch hier findet sich das strukturelle

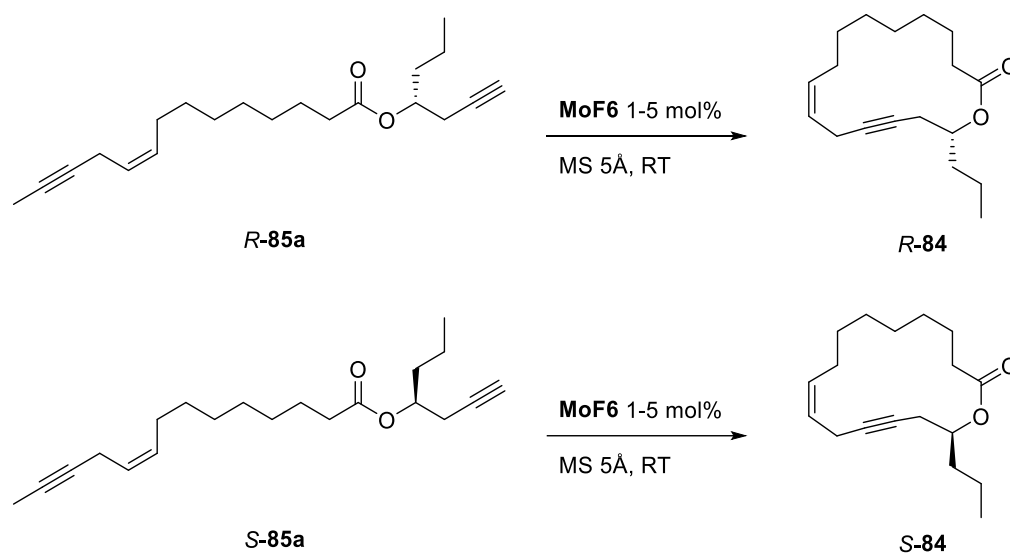
Muster der  $\beta$ -propargylischen Einheit, jedoch nur an einer der zwei reaktiven Alkineinheiten. Beide Ester **86a** und **86b** konnten in einer RCAM, welche in Schema 49 dargestellt ist, mit sehr guten Ausbeuten von jeweils 98% und 97% zum monomeren Ringschluss gebracht werden. Das jeweilige Substrat **86** wurde mit MS 5Å in Toluol vorgelegt (4.5 mM) und der Katalysator **MoF6** (2 mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmischung über Silica filtriert und der Filterkuchen mit Et<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Das Produkt **87** konnte nach säulenchromatografischer Reinigung mit Hilfe von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie sowie einer massenspektrometrischen Untersuchung bestätigt werden.



Schema 49: RCAM des Esters **86** (a: R = Me; b: R = H) zum monomeren Ringschlussprodukt **87**; Reaktionsbedingungen: Substrat **86** 0.25 mmol, MS 5Å 250 mg, **MoF6** 2 mol%, Toluol 56 mL.

Für die Synthese der angestrebten Makrolide **84** wurde zunächst das Substrat **R-85b** mit zwei terminalen Alkinen in der RCAM eingesetzt. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu gewährleisten, wurde die Katalysatorladung im Vergleich zur Modellreaktion auf 5 mol% und die Reaktionszeit auf 18 Stunden erhöht. Das Substrat wurde mit MS 5Å in Toluol vorgelegt (4.5 mM) und der Katalysator **MoF6** (5 mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt. Es konnte jedoch auch nach 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur keine Produktbildung mit Hilfe von GC-MS Analyse beobachtet werden. Der Grund hierfür ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Nähe der Z-Doppelbindung zum terminalen Alkin. Es kann hier eine Isomerisierung der Dreifachbindung zu einem Allen auftreten, welches in Konjugation zur Doppelbindung steht und somit das Molekül stabilisiert. Aus diesem Grund wurden schließlich die Substrate **85a** mit einem terminalen und einem methylierten Alkin für die RCAM verwendet (Schema 50). Das jeweilige Substrat **85a** wurde mit MS 5Å in einer stark verdünnten Toluollösung (4.5 mM) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6** (5 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Nach 18 Stunden Reaktionszeit erfolgte die Aufarbeitung der Reaktion sowie die Charakterisierung der Produkte durch S. HÖTLING. Für beide Enantiomere konnte unter Beibehaltung des chiralen Zentrums eine hohe Ausbeute des monomeren 16-gliedrigen makrocyclischen Alkins erhalten werden.

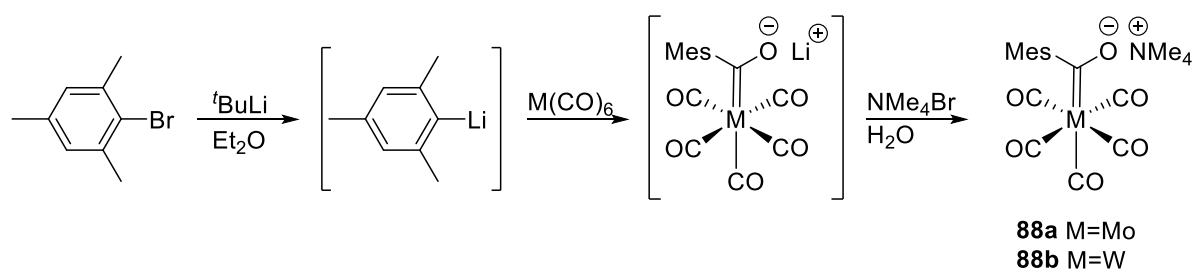
(97% *R*-**84**; 93% *S*-**84**). Auch die anschließende Hydrierung wurde erfolgreich von S. HÖTLING in hohen Ausbeuten (>90%) durchgeführt.<sup>[77]</sup> Es konnte später die RCAM von *S*-**85a** mit einer Katalysatorladung von nur 1 mol% **MoF6** erneut mit sehr hoher Ausbeute von über 90% wiederholt werden.



Schema 50: RCAM der Substrate *R*-**85a** und *S*-**85a** bei Raumtemperatur mit dem Katalysator **MoF6** in Gegenwart von MS 5Å.

## 2.2 Variation der Liganden an 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Komplexen

Wie bereits im Kapitel 1.2.1 vorgestellt, konnten durch TAMM et al. mit Hilfe der „*low-oxidation-state route*“ zahlreiche neue Katalysatoren für die Alkinmetathese dargestellt werden. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss des Alkoxidliganden auf die katalytische Aktivität der resultierenden Komplexe untersucht werden. Es wurden wie bereits beim bestehenden Komplex **MoF6** *tert*-Butoxid-Liganden mit variierendem Fluorgehalt gewählt. Zusätzlich wird der Einfluss des zentralen Metalls im Vergleich zwischen Molybdän und Wolfram untersucht. Im Verlauf der Syntheseroute wird zunächst ausgehend von  $M(CO)_6$  ein FISCHER-Carbenkomplex  $[(CO)_5M(COMes)][NMe_4]$  (**88**,  $M = Mo, W$ ) gewonnen. Es wird hier ein *in situ* generiertes MesLi in eine CO-Bindung des  $M(CO)_6$  inseriert. Da der so erhaltene Li-Acylkomplex relativ instabil ist, wird das Gegenion gegen ein sterisch anspruchsvolleres Tetramethylammonium-Ion ausgetauscht (Schema 51).<sup>[74]</sup>



Schema 51: Synthese der FISCHER-Carbenkomplexe **88a** und **88b** (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).

Beide Komplexe **88a** und **88b** konnten in guten Ausbeuten von 71% und 76% als gelborangefarbene Feststoffe erhalten werden. Wie von vergleichbaren Komplexen erwartet, können die Verschiebungen für den Carbenkohlenstoff im  $^{13}C$ -NMR Spektrum deutlich tieffeldverschoben bei 312.1 ppm für den Molybdänkomplex **88a** und bei 352.2 ppm für den Wolframkomplex **88b** beobachtet werden. Beide Komplexe zeigen je zwei Signale für die neutralen CO-Liganden: 218.6 ppm (*trans*-CO) und 211.1 ppm (*cis*-CO) bei **88a** sowie 218.4 ppm (*trans*-CO) und 210.6 ppm (*cis*-CO) bei **88b**. Beim Wolframkomplex **88b** sind zusätzliche Wolframsatelliten für das NMR-Signal der *cis*-CO Liganden durch Kopplung mit dem  $^{183}W$ -Isotop zu erkennen. Es liegt hier eine Kopplungskonstante von  $^1J_{CW} = 128$  Hz vor. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung und der geringen Intensität der entsprechenden NMR-Signale können leider keine Satelliten für das *trans*-CO und den Carbenkohlenstoff beobachtet werden. War es in früheren Arbeiten bisher nicht geglückt, die Molekülstruktur dieser Carbenkomplexe röntgenographisch zu bestimmen, so werden hier nun die Molekülstrukturen von

$[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{COMes})][\text{NMe}_4]$  (**88a**) und  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{COMes})][\text{NMe}_4]$  (**88b**) vorgestellt. Es konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle jeweils aus einer gesättigten Lösung von **88a** und **88b** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei tiefer Temperatur von 3 °C erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Zellen weisen jeweils eine lange  $b$ -Achse von 41.912(2) Å in **88a** und 36.697(2) Å in **88b** auf. Beim Molybdänkomplex **88a** liegen drei unabhängige Moleküle pro Zelle vor. Eine ORTEP-Darstellung eines der unabhängigen Moleküle ohne das Ammoniumgegenion ist in Abbildung 26 dargestellt.

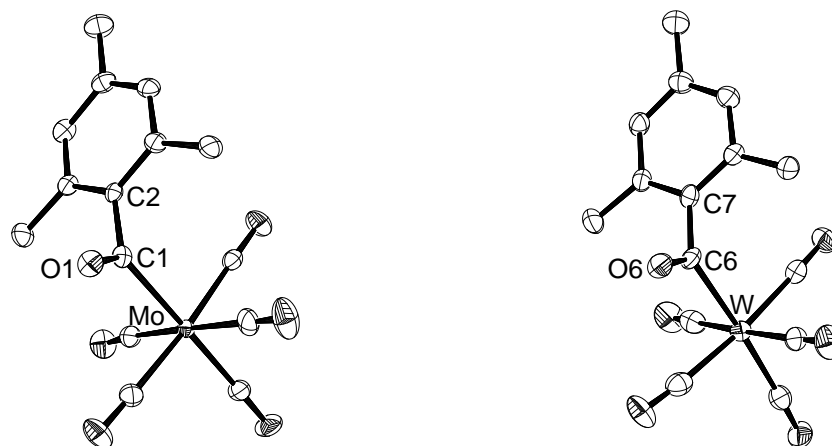


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur eines der drei unabhängigen Moleküle von **88a** (links) und der Wolframcarbeneinheit von **88b** (rechts); auf die Darstellung der Wasserstoffatome sowie der Gegenionen wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **88a** Mo–C1 2.263(4), C1–O1 1.247(4), C1–C2 1.528(5), Mo–C1–C2 119.5(2), Mo–C1–O1 125.5(3); **88b** W–C6 2.258(6), C6–O6 1.246(8), C6–C7 1.506(9), W–C6–C7 121.8(4), W–C6–O6 123.8(5).

Es liegt in **88a** eine oktaedrische Anordnung um das Molybdänatom vor, wobei die Mo–C Bindung des *trans*-CO Liganden mit 1.983(4) Å etwas kürzer ist als die Mo–C Bindung zu den *cis*-CO Liganden (ca. 2.04 Å). Die Bindung vom Molybdän zum Carbenkohlenstoff C1 ist im Vergleich mit 2.263(4) Å deutlich länger und auch die C1–O1 Bindung ist mit 1.247(4) Å länger als die übrigen C–O Bindungen. Die Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff liegen mit 118.8(2) ° (Mo–C1–C2) und 125.5(3) ° (Mo–C1–O1) im Erwartungsbereich eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms.

Im Falle des Wolfram-Carbenkomplexes war der Austausch des Gegenions nicht vollständig, sodass Einkristalle von **88b** mit der Summenformel  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{W}(\text{COMes})]_3[\text{NMe}_4]_2$  erhalten

werden konnten. Der Acylkomplex liegt somit zu einem Drittel als Lithiumsalz vor. Wird lediglich die Wolframcarbeneinheit (Abbildung 26) betrachtet, so ergeben sich die gleichen Bindungsverhältnisse wie bei der analogen Molybdänverbindung **88a**. Die W–C6 Bindung ist mit 2.258(6) Å länger als die W–CO Bindungen (etwa 2.04 Å für die *cis*-CO Liganden und 2.020(8) Å für das *trans*-CO). Auch die C6–O6 Bindungslänge ist mit 1.246(8) Å länger als die C–O Bindungen der neutralen Liganden. Die Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff liegen mit 121.8(4) ° (W–C6–C7) und 123.8(5) ° (W–C6–O6) im Erwartungsbereich eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms. Die Koordination der Wolframcarbeneinheiten am Lithiumatom ist in Abbildung 27 dargestellt. Drei Wolframcarbeneinheiten koordinieren hierbei über das Sauerstoffatom des Carbenliganden an das Lithiumatom. Die Geometrie am Lithium ist mit einer Winkelsumme von 354.8 ° als trigonal planar anzusehen.

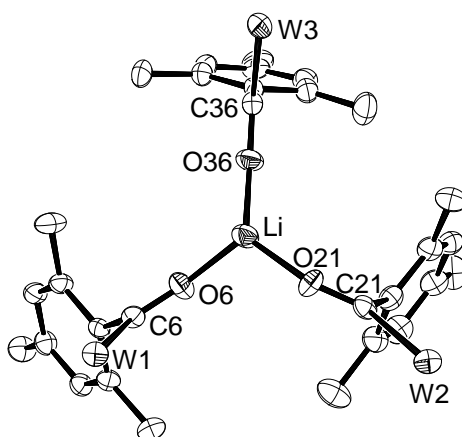
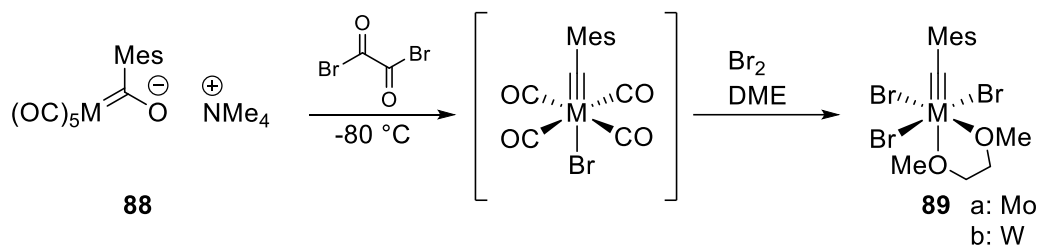


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **88b**, gezeigt ist die Koordination der drei Carbenkomplexe an Lithium; auf die Darstellung der Wasserstoffatome, neutraler CO-Liganden und NMe<sub>4</sub>-Gegenionen wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Li–O6 1.870(13), Li–O21 1.871(14), Li–O36 1.867(14), O6–Li–O21 113.4(7), O6–Li–O36 112.1(7), O21–Li–O36 129.3(7).

Im weiteren Verlauf der Synthese wird **88** oxidativ mit Oxalylbromid und Brom umgesetzt, sodass eine Carbineinheit am Übergangsmetall erzeugt wird (Schema 52). Die so erhaltenen Tribromidkomplexe [MesC≡MBr<sub>3</sub>(dme)] (**89**; a: M = Mo, b: M = W) können eindeutig über die Verschiebung im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum identifiziert werden. Der Alkylidinkohlenstoff der Verbindungen **89** zeigt – wie bereits bei den Carbenkomplexen **88** – ein deutlich tieffeldver-



schobenes Signal bei 339.5 ppm (**89a**) und 338.3 ppm (**89b**). Für **89b** konnten zusätzlich Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{CW}} = 219$  Hz beobachtet werden.

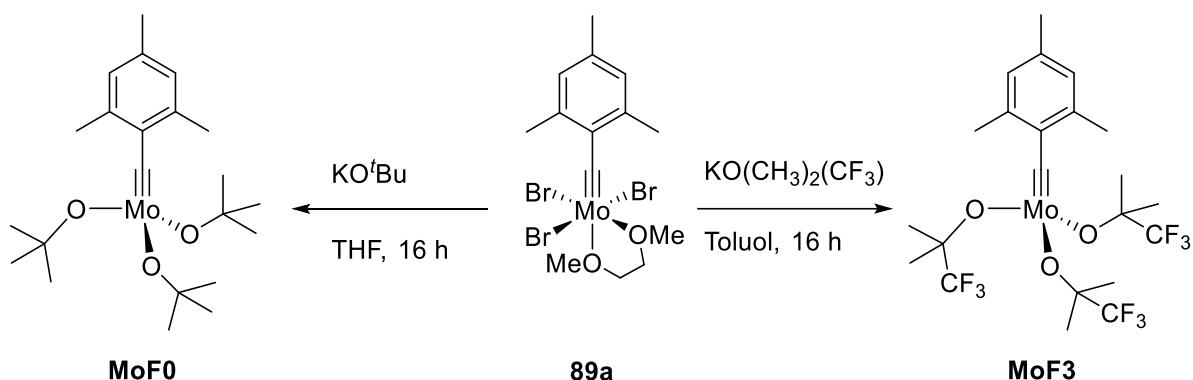


Schema 52: Synthese der Carbinkomplexe **89** (a: M = Mo, b: M = W) ausgehend von **88**.

## 2.2.1 Molybdänkomplexe

Da der Komplex **MoF6** hervorragende katalytische Aktivität in der Alkinmetathese zeigte, sollten analog die Komplexe  $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}(\text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x})]$  (**MoF0**,  $x = 3$ ; **MoF3**,  $x = 2$ ) synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Durch *fine-tuning* der elektronischen Eigenschaften am zentralen Molybdän soll überprüft werden, ob die katalytische Aktivität im Vergleich zu **MoF6** weiter gesteigert werden kann.

Zur Synthese von **MoF0** wurde der Tribromidkomplex **89a** in THF-Lösung mit drei Äquivalenten KO<sup>t</sup>Bu 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 53). Der resultierende Trisalkoxidkomplex **MoF0** konnte nach Aufarbeitung und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan bei  $-40$  °C als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 45% erhalten werden.



Schema 53: Synthese von **MoFn** ( $n = 0, 3$ ) ausgehend von **89a**.

Bei der Synthese von **MoF3** in THF traten Nebenprodukte auf, welche nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Eine Charakterisierung der Nebenprodukte erfolgt in Kapitel 2.2.1.1. Wird die Reaktion von **89a** mit drei Äquivalenten  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$  in Toluol durchgeführt, so kann **MoF3** nach Aufarbeitung und Kristallisation bei  $-40$  °C aus Diethylether als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 53% erhalten werden (Schema 53). Im  $^1\text{H}$ -NMR

Spektrum ist die erfolgreiche Koordination von drei Alkoxidliganden zu erkennen. Für **MoF0** und **MoF3** kann jeweils ein Singulett bei 1.46 ppm und 1.44 ppm für die Methylgruppen der Alkoxidliganden identifiziert werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist ein charakteristisches Signal für den Carbinkohlenstoff im tiefen Feld zu beobachten. Mit einer Verschiebung von 297.4 ppm in **MoF0** und 307.1 ppm in **MoF3** ist im Vergleich zum entsprechenden Signal in **MoF6** bei 317.6 ppm zu erkennen, dass mit Erhöhung des Fluorierungsgrades am Alkoxidliganden eine Tieffeldverschiebung des Carbinkohlenstoffs aufgrund der größeren Abschirmung durch die elektronenreicheren Liganden auftritt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum von **MoF3** zeigt ein Singulett bei  $-82.7$  ppm, was auf eine schnelle Rotation der 2,4,6-Trimethylbenzylidineinheit bei Raumtemperatur hindeutet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei tiefer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus *n*-Pentan (**MoF0**) beziehungsweise aus Diethylether (**MoF3**) erhalten werden. Während **MoF0** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, so wurde die Molekülstruktur von **MoF3** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  identifiziert. ORTEP-Darstellungen von **MoF0** und **MoF3** sind in Abbildung 28 gezeigt.

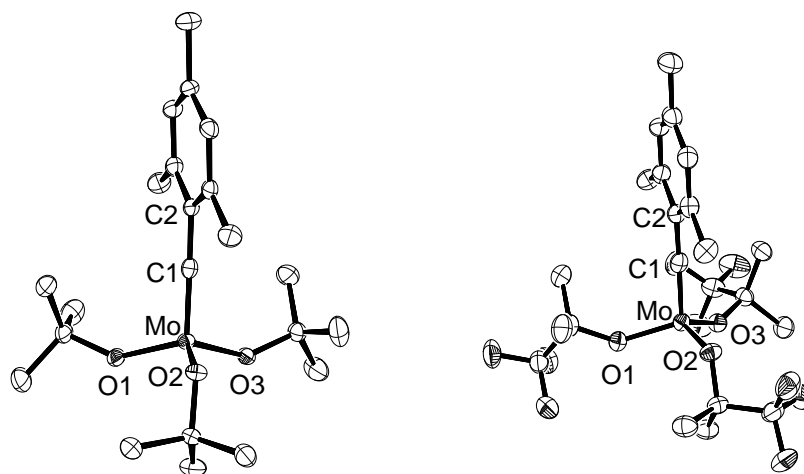


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **MoF0** (links) und **MoF3** (rechts); auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: **MoF0** Mo–C1 1.747(3), Mo–O1 1.876(2), Mo–O2 1.904(2), Mo–O3 1.877(2), C1–C2 1.453(4), Mo–C1–C2 176.3(2); **MoF3** Mo–C1 1.747(2), Mo–O1 1.8821(15), Mo–O2 1.9145(15), Mo–O3 1.8868(15), C1–C2 1.449(3), Mo–C1–C2 175.3(2).

Beide Komplexe haben eine verzerrt tetraedrische Anordnung um das Molybdän und liegen in etwa  $C_s$ -symmetrisch vor. Eine der  $O^tBuF_n$  Gruppen ist hierbei coplanar zur Mesitylebene angeordnet und zeigt vom aromatischen Ring weg, die weiteren Alkoxide zeigen eine Orientierung zum aromatischen Ring hin. Die Alkylidineinheit in **MoF0** und **MoF3** hat eine nahezu lineare Anordnung mit Mo–C1–C2 Winkeln von  $176.3(2)^\circ$  und  $175.3(2)^\circ$  bei einer kurzen Mo–C1 Bindungslänge von jeweils  $1.747(3) \text{ \AA}$  und  $1.747(2) \text{ \AA}$ . Die im Bereich des Fehlers identische Mo–C1 Bindungslänge – dies gilt auch für **MoF6** mit einer Mo–C1 Bindungslänge von  $1.7474(2)^{[74]}$  – zeigt, dass der Fluorierungsgrad der Alkoxidliganden keinen Einfluss auf die Alkylidineinheit hat. Mit erhöhtem Fluorierungsgrad werden allerdings die Mo–O Bindungen aufgrund der stärkeren elektronenziehenden Eigenschaften der Liganden länger. Anzumerken ist, dass im Falle von **MoF0** und **MoF3** die Mo–O2 Bindungslänge geringfügig größer ist als die Mo–O1 und Mo–O3 Bindungslängen. Das gleiche Muster ist ebenfalls für die Komplexe **MoF6** und **MoF9** zu beobachten; es handelt sich bei dem entsprechenden Liganden bei allen Komplexen um den Alkoxidliganden in der Ebene des Mesitylringses.<sup>[74,81]</sup>

Der unfluorierte Komplex **MoF0** kristallisiert im Vergleich zu seinen fluorierten Analoga **MoFn** ( $n = 3, 6, 9$ ) in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die fluorierten Komplexe liegen dahingegen in monoklinen Raumgruppen vor. Es kommt hier somit auch zu verschiedenen Packungsmustern der Molekülstruktur der unfluorierten im Vergleich zu den Strukturen der fluorierten Verbindungen vor (Abbildung 29). Während bei den Komplexen mit fluorierten Liganden **MoFn** ( $n = 3, 6, 9$ ) vorwiegend Wasserstoff-Fluor sowie Aryl-Fluor Wechselwirkungen auftreten, so ist dies bei der unfluorierten Spezies **MoF0** nicht möglich.

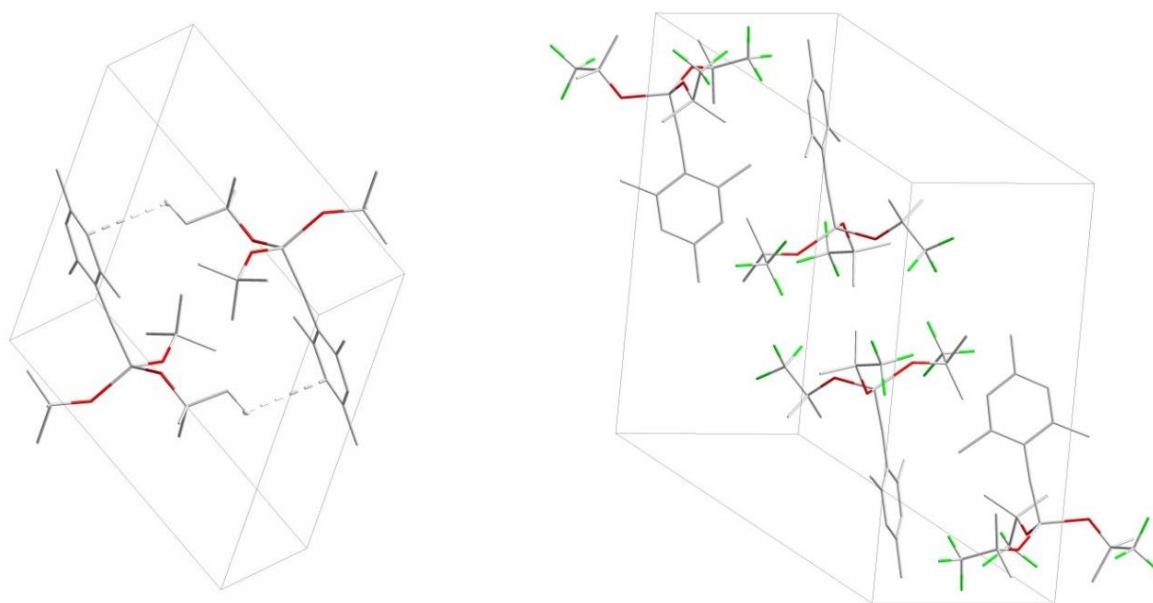


Abbildung 29: Darstellung der Packungsbilder von **MoF0** (links) und **MoF3** (rechts).

Des Weiteren können aufgrund von Symmetrieoperationen bei den in einer monoklinen Raumgruppe kristallisierten Verbindungen **MoFn** ( $n = 3, 6, 9$ ) vier unabhängige Moleküle generiert werden. Im Fall von **MoF0** in der triklinen Raumgruppe werden lediglich zwei unabhängige Moleküle durch Inversion erhalten. Es liegt hier, wie in Abbildung 29 gezeigt, eine Wasserstoff-Aryl Wechselwirkung mit einem H- $\pi$  Kontakt von 3.1499(24) Å vor. Die dimeren Strukturen, welche in der Packung von **MoF0** ausgebildet werden, setzen sich über die Zelle hinaus in einer Kettenbildung entlang der Ebene des aromatischen Rings fort.

### 2.2.1.1 Charakterisierung der Nebenprodukte bei der Synthese von MoF3

Die Synthese von **MoF3** ausgehend von **88a** wurde zunächst in THF mit einer Reaktionszeit von 16 Stunden durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit *n*-Pentan wurden die organischen Phasen über wenig Celite gefiltert und die Lösung im Hochvakuum eingeeengt. Es konnte ein gelbbrauner Feststoff isoliert werden, welcher in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren zwar die gewünschten Signale von **MoF3** zeigte, es wurden allerdings auch einige Nebenprodukte beobachtet (Abbildung 30).

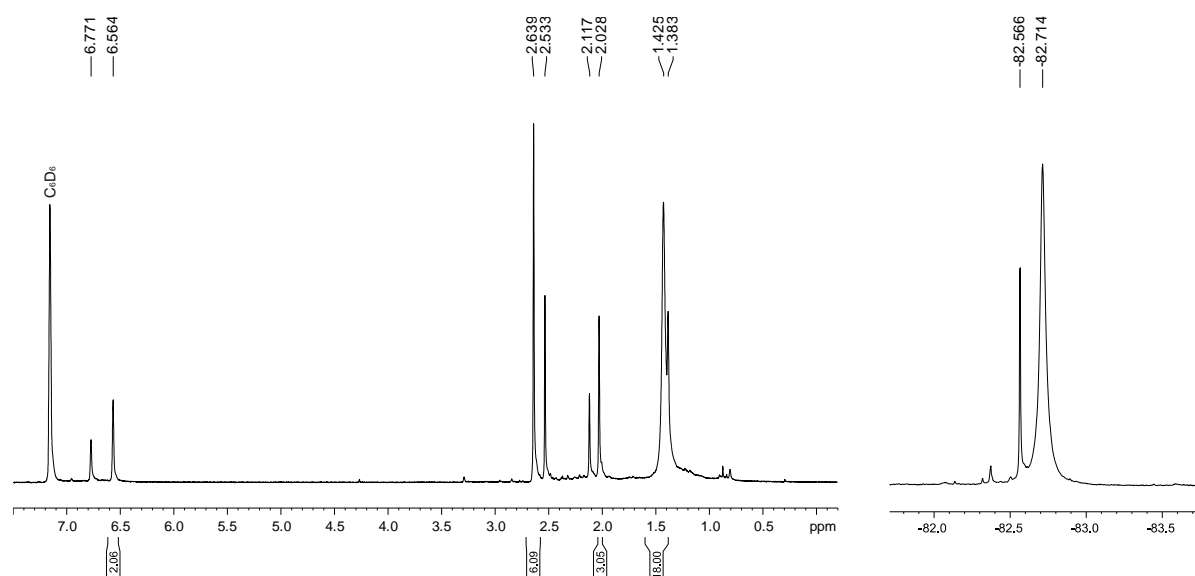
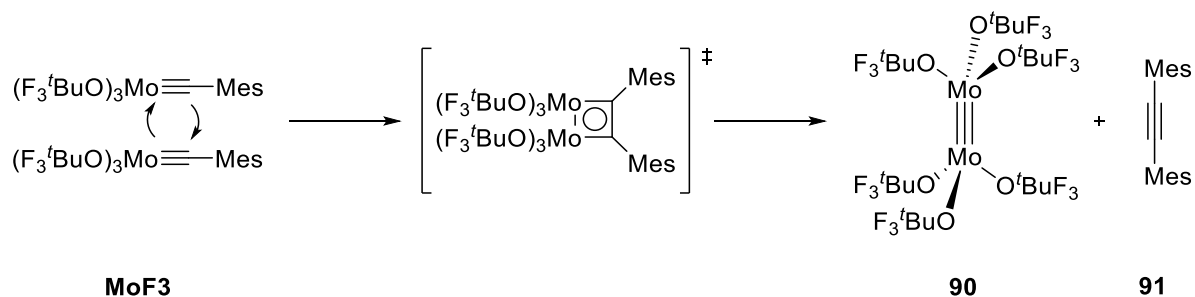


Abbildung 30:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (200.1 MHz, links) und  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (188.3 MHz, rechts) Spektren aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 298 K) von **MoF3** mit Verunreinigungen von **90** (1.38 ppm;  $-82.6$  ppm) und **91** (6.77, 2.53, 2.12 ppm).

Dem gewünschten Komplex **MoF3** konnten hier die Signale bei 6.56 ppm ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ) sowie bei 2.64 ppm für die *ortho*-Methylgruppen und bei 2.03 ppm für die *para*-Methylgruppe des Mesitylringes zugeordnet werden. Bei 1.43 ppm konnte das Signal für die Methylgruppen der  $\text{O}^t\text{BuF}_3$  Liganden beobachtet werden. Die Signale bei 6.77 ppm, 2.53 ppm und 2.12 ppm mit

einer Integralverteilung von 2:6:3 Protonen lassen eine weitere Mesityleinheit vermuten. Zudem liegt eine weitere fluorierte Spezies vor, da im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum neben dem Signal für **MoF3** bei  $-82.7$  ppm ein weiterer Peak bei  $-82.6$  ppm beobachtet wird.

Es konnten schließlich aus einer gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Pentan bei  $-40$  °C farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Bereits bei der Zellbestimmung stellte sich heraus, dass es sich bei dieser Verbindung um Bismesitylacetylen (**91**) handelt,<sup>[201]</sup> wodurch sich der zweite Satz an Mesitylsignalen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum erklären lässt. Der Vergleich mit Literaturspektren bestätigt, dass die Signale bei 6.77 ppm, 2.53 ppm und 2.12 ppm **91** zuzuordnen sind.<sup>[202]</sup> Des Weiteren konnte im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum das Signal der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bei 96.0 ppm identifiziert werden. Unter Berücksichtigung des in Schema 4 vorgestellten KATZ-Mechanismus der Alkinmetathese liegt die Vermutung nahe, dass es im Falle von **MoF3** zu einer Selbstmetathese des Komplexes gekommen ist, wobei sich, wie in Schema 54 gezeigt, **91** sowie das Molybdändimer  $[\text{Mo}_2\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)\}_6]$  (**90**) bilden. Erneut durch Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen konnten die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 1.38 ppm und im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum bei  $-82.6$  ppm dem Dimer **90** zugeordnet werden.<sup>[203]</sup>



Schema 54: Mögliche Selbstmetathese von **MoF3** zu **90** und **91**.

Es wurde schließlich als neues Kristallisationsmedium  $\text{Et}_2\text{O}$  verwendet, da **91** in diesem Lösungsmittel eine bessere Löslichkeit aufweist. So konnten bei  $-40$  °C – neben gelben Kristallen von **MoF3** – rote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **90** erhalten werden. Bereits ROGERS et al. stellten für die analoge Verbindung  $[\text{Mo}_2\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_6]$  mit hexafluorierten Liganden einen Phasenübergang unterhalb von  $-40$  °C fest.<sup>[203]</sup> Auch für **90** konnte bei standardmäßiger Handhabung (siehe Kapitel 4.2) beobachtet werden, dass die Kristalle nach dem Transport bei Raumtemperatur und spätestens bei Eintritt in den Stickstoffstrom beim Abkühlen auf 100 K schwarz wurden. Um dies zu verhindern, sollte bei Transport und Montage der Kristalle eine konstante Temperatur von etwa  $-20$  bis  $-40$  °C eingehalten werden, was mit

Hilfe eines vorgekühlten Messingblocks realisiert werden konnte. Die röntgenographische Untersuchung wurde zunächst bei 250 K durchgeführt, wobei lediglich ein für eine Strukturbestimmung nicht geeigneter Datensatz erhalten werden konnte. Nach langsamen Abkühlen derselben Kristallprobe auf 100 K und anschließender röntgenographischer Untersuchung konnte schließlich ein für die Strukturlösung ausreichender Datensatz erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **90** ist in Abbildung 31 dargestellt.

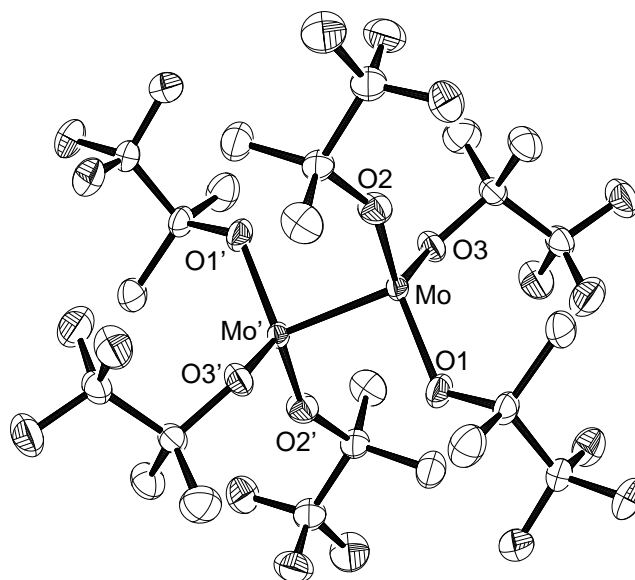


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **90**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der ungeordneten Mo-Position wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mo–Mo' 2.2263(5), Mo–O1 1.906(2), Mo–O2 1.870(2), Mo–O3 1.926(2).

Das Molybdändimer **90** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei sich lediglich ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit befindet. Über ein Inversionszentrum kann das Molekül vollständig generiert werden. Der kurze Metall–Metall Bindungsabstand von 2.263(5) Å deutet auf eine Mo≡Mo Dreifachbindung hin, was im Einklang steht mit ähnlichen literaturbekannten Verbindungen.<sup>[203–206]</sup> Die sechs Alkoxidliganden beschreiben eine gestaffelte Konformation entlang der Mo–Mo' Bindung (Abbildung 32). Jeweils drei Alkoxidliganden koordinieren annähernd trigonal planar an ein Metallzentrum, wobei das entsprechende Molybdänatom etwa 0.325 Å über der Ebene der Sauerstoffatome in Richtung des zweiten Molybdänatoms liegt. Die Mo–Mo' Bindung steht leicht gewinkelt zur Ebene der Sauerstoffatome mit den Bindungswinkeln O1–Mo–Mo', O2–Mo–Mo' und O3–Mo–Mo' von jeweils 96.77(7)°, 107.46(10)° und 95.65(7)°. Die Mo–O Abstände liegen – wie auch schon bei

**MoF3** – im Bereich von 1.9 Å. Bei der Betrachtung der genannten Bindungslängen und –winkel sollte jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um eine stark fehlgeordnete Struktur handelt.

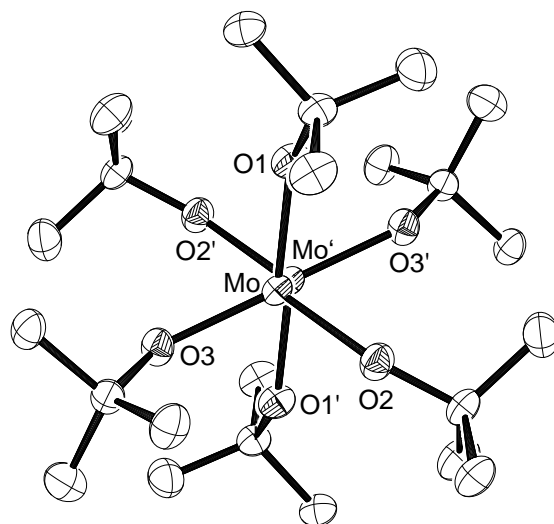


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **90**, Darstellung der gestaffelten Konformation entlang der Mo–Mo Bindung; auf die Darstellung der Wasserstoff- und Fluoratome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Die Molybdänposition zeigt eine Unordnung über drei weitere Positionen auf, wobei die übrigen Mo–Mo' Abstände ebenfalls im Bereich von 2.2 Å liegen. Eine detaillierte Darstellung der ungeordneten Positionen ist in Abbildung 33 gezeigt. Die Molybdänposition Mo ist zu 91.5% in der Hauptkomponente besetzt, die Positionen Mo a, Mo b und Mo c sind jeweils zu 5.5%, 1.5% und 1.4% besetzt. Wie in Abbildung 33 zu sehen, ergeben alle Molybdänpositionen nach Vervollständigung der asymmetrischen Einheit eine würfelförmige Anordnung, wobei die Flächen über Sauerstoffatome verbrückt sind. Während die Hauptposition Mo an die Sauerstoffe O1, O2 und O3 bindet, ergeben sich die vollständigen Strukturen um Mo a an die Atome O1, O2 und O3', um Mo b an die Atome O1, O2' und O3 und um Mo c an die Atome O1, O2' und O3'. Alle Mo–O Bindungslängen liegen zwischen 1.8 und 2.2 Å. Die Mo–Mo' Bindungslängen unterscheiden sich mit 2.2263 Å für Mo–Mo', 2.236(8) Å für Mo a–Mo a', 2.16(3) Å für Mo b–Mo b' und 2.22(4) Å für Mo c–Mo c' nur geringfügig. Aufgrund der großen Unordnung ist weiterhin zu erwähnen, dass auch die Sauerstoffpositionen lediglich als gemittelte Positionen anzusehen sind. Mit der zur Verfügung stehenden konventionellen Molybdän-Quelle und einer Messtemperatur von 100 K kann diese Unordnung nicht weiter aufgelöst werden. Es wäre denkbar, dass die Unordnung durch Tempern aufgelöst werden könnte. Hierfür wären jedoch

tiefere Temperaturen vorteilhaft, welche mit Hilfe einer Heliumkühlung erreicht werden könnten. Da es im Rahmen dieser Arbeit aber nur um eine Strukturaufklärung ging, bestand für ein solches Verfahren keine Notwendigkeit.

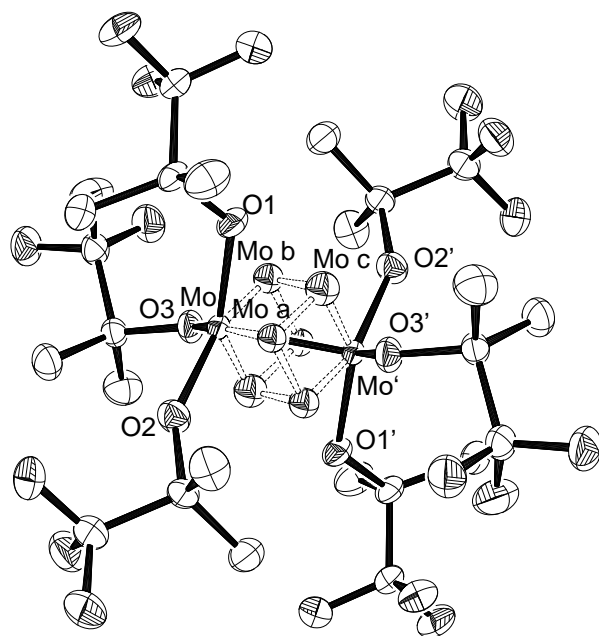


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung der Unordnung auf der Molybdänposition von **90** und Konnektivität der Molybdänpositionen; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mo–Mo<sup>a</sup> 2.2263(5), Mo a–Mo a<sup>a</sup> 2.236(8), Mo b–Mo b<sup>a</sup> 2.16(3), Mo c–Mo c<sup>a</sup> 2.22(4).

Wird in der Literatur nach vergleichbaren Systemen mit einer Mo≡Mo oder W≡W–Dreifachbindung gesucht, so ist zu erkennen, dass die beobachtete Unordnung der Molybdänposition in **90** nicht unüblich ist. Es wurden neben der hier beschriebenen Verbindung **90** bereits vier dimere Mo- und W-Komplexe mit Alkoxidliganden<sup>[203,204,207]</sup> sowie zwei Komplexe mit Siloxyliganden<sup>[206,208]</sup> veröffentlicht, welche alle eine vergleichbare Unordnung auf der Metallposition innehaben. Es ergibt sich für jede dieser Verbindungen die oben gezeigte würfelförmige Anordnung der ungeordneten Position, einzig die Besetzung dieser Positionen variiert. Bereits 1991 versuchten CHISHOLM et al. eine Erklärung für diese Anordnung zu finden, indem sie von einem internen Flip-Mechanismus ausgehen, bei dem sich die Metall–Metall Bindung innerhalb des Oktaeders, welcher durch die Liganden gebildet wird, frei bewegt und bevorzugte Positionen einnimmt.<sup>[209]</sup>



Es wurde schließlich über theoretische Methoden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) ein Energieprofil für die in Schema 54 dargestellte Selbstmetathese von **MoF3** erstellt. Die errechneten Energiewerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Relative B3LYP Energien und Enthalpien (kcal mol<sup>-1</sup>) für die mögliche Selbstmetathese von **MoF3**.

	2 <b>MoF3</b> → <b>90</b> + <b>91</b>	Intermediat (MCBD)
$\Delta E_{298}$	-4.11	68.94
$\Delta H_{298}$	-4.11	68.34
$\Delta G_{298}$	-1.27	97.57
$\Delta E_{298}$ : Relative Energie bei 298 K; $\Delta H_{298}$ : Enthalpie bei 298 K; $\Delta G_{298}$ : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Daten sind relativ zum Edukt <b>MoF3</b> angegeben		

Es ist zu erkennen, dass die Gesamtreaktion mit einer leicht exothermen Energie von  $\Delta H_{298} = -4.11$  kcal mol<sup>-1</sup> die symmetrischen Produkte **91** und **90** kinetisch bevorzugt. Um dies zu erreichen, muss vorher allerdings der intermediäre MCBD erreicht werden, welcher mit Energien von  $\Delta H_{298} = 68.34$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta G_{298} = 97.57$  kcal mol<sup>-1</sup> nur bei sehr hoher Temperatur erreicht werden kann. Die Temperaturen von maximal 60 °C, die bei der Synthese von **MoF3** auftreten, reichen hierfür vermutlich nicht aus. Für die in Abbildung 34 dargestellte berechnete Molekülstruktur des theoretischen intermediären MCBDs ist eine deutliche Verzerung des planar vermuteten Metallacycluses zu erkennen. Es liegt hier anscheinend eine große sterische Hinderung durch die Reste am Molybdän vor, sodass eine Bildung von **90** durch Selbstmetathese von **MoF3** eher unwahrscheinlich scheint.

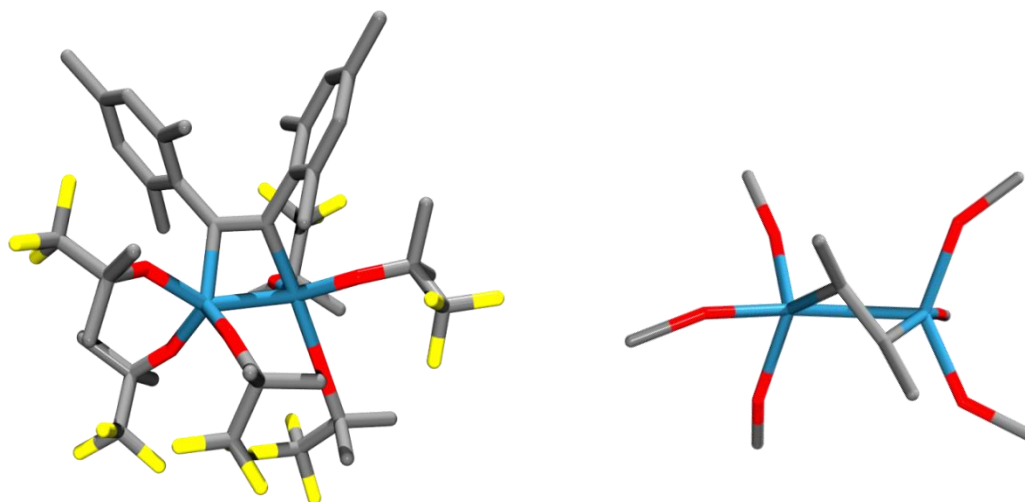


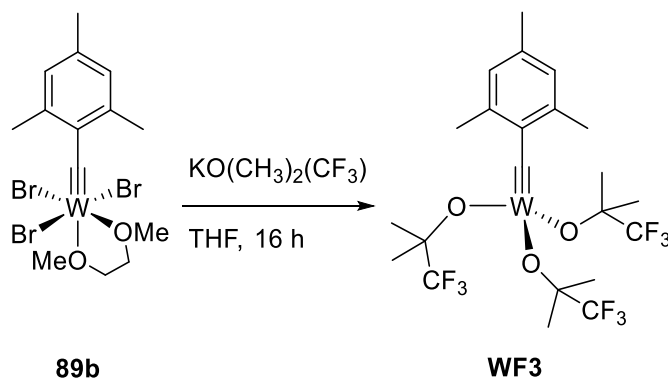
Abbildung 34: Darstellung der theoretisch ermittelten Molekülstruktur des postulierten intermediären MCBDs bei einer möglichen Selbstmetathese von **MoF3** (links); der Metallacyclus zeigt eine deutliche Abweichung von der erwarteten Planarität über der Mo–Mo Bindungsebene (rechts).

Die Quelle des Molybdändimers kommt also nicht aus einer Selbstmetathesereaktion von **MoF3** sondern liegt vermutlich bereits auf der Stufe des eingesetzten Tribromids **89a**. Es wäre möglich, dass bei der Oxidation vom Acylkomplex **88a** zum Tribromid **89a** eine kleine Menge an  $[\text{Mo}_2\text{Br}_6]$  entsteht, welches über die standardmäßigen NMR-spektroskopischen Methoden nicht entdeckt werden kann. Durch Reaktion mit einem Überschuss an Alkoxid entsteht schließlich der Molybdändimer  $[\text{Mo}_2(\text{OR})_6]$ . Bei der Synthese von **MoF6** wurde diese Nebenreaktion nicht beobachtet, da der resultierende dimere Komplex  $[\text{Mo}_2\{\text{O}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2)_6]$  schwer löslich in einer Vielzahl von Lösungsmitteln ist.<sup>[203,210]</sup>

### 2.2.2 Wolframkomplexe

Analog zu **MoF0** und **MoF3** sollte auch der Wolframtrisalkoxidkomplex  $[\text{W}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)\}_3]$  (**WF3**) mit Trifluoro-*tert*-butoxid-Liganden synthetisiert werden (Schema 55). Hierzu wurde das Kaliumalkoholat  $\text{KO}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$  in THF vorgelegt und der Tribromidkomplex **89b** portionsweise als Feststoff hinzugefügt. Die vorerst klare Lösung des Alkoholats zeigte bei Zugabe des grünen Feststoffs sofort eine gelbe Trübung an, welche nach vollständiger Zugabe von **89b** zu einer dunkelbraunen Suspension wurde. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur von 50 °C entfernt und der dunkle Rückstand anschließend mit kleinen Portionen *n*-Pentan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Celite filtriert, die resultierende gelbbraune

Lösung eingeengt und zur Kristallisation von **WF3** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der Komplex **WF3** konnte schließlich als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 72% erhalten werden.



Schema 55: Synthese von **WF3** ausgehend von **89b**.

Wie auch bei den analogen Molybdänkomplexen ist die Alkylidineinheit von **WF3** eindeutig im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zu identifizieren. Das Signal des Carbinkohlenstoffs erscheint mit der charakteristischen Tieffeldverschiebung bei 282.3 ppm. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind die Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{CW}} = 294\text{ Hz}$ . Im Vergleich zum analogen Molybdänkomplex **MoF3** erscheint das Signal des Carbins stärker hochfeldverschoben. Der Unterschied der Signale liegt mit einer Differenz von  $(\delta_{\text{MoF3}} - \delta_{\text{WF3}}) = 24.8\text{ ppm}$  im selben Bereich wie die Verschiebungen anderer literaturbekannter Mo/W-Paare.<sup>[68,70,74]</sup> Die geringere Tieffeldverschiebung von Wolframalkylidinkomplexen im Vergleich zu Molybdänalkylidinkomplexen ist zurückzuführen auf die höhere Elektrophilie des Wolframs. Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt die erfolgreiche Anbindung von drei Alkoxidligenanden an, wobei das Signal der Methylgruppen des Liganden bei einer Verschiebung von 1.41 ppm zu finden ist. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt lediglich ein Signal bei  $-82.8\text{ ppm}$ , was – wie auch im Fall der Molybdänkomplexe – auf eine schnelle Rotation der Mesityleinheit entlang der Wolfram-Alkylidin-Achse deutet. Es konnten zudem aus einer gesättigten Lösung von **WF3** in *n*-Pentan bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **WF3** ist in Abbildung 35 dargestellt.

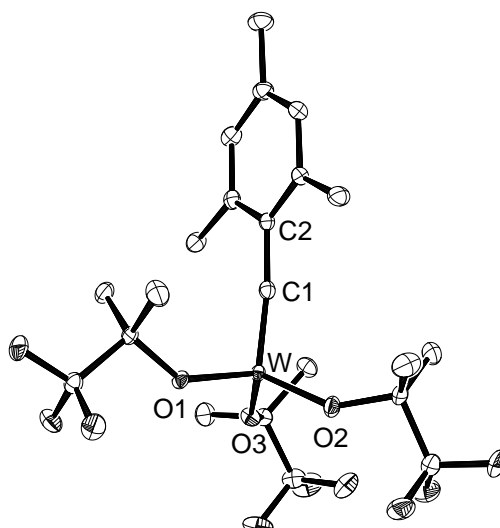


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **WF3**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W–C1 1.769(2), W–O1 1.8790(12), W–O2 1.8768(13), W–O3 1.8705(13), C1–C2 1.463(3), W–C1–C2 173.64(14).

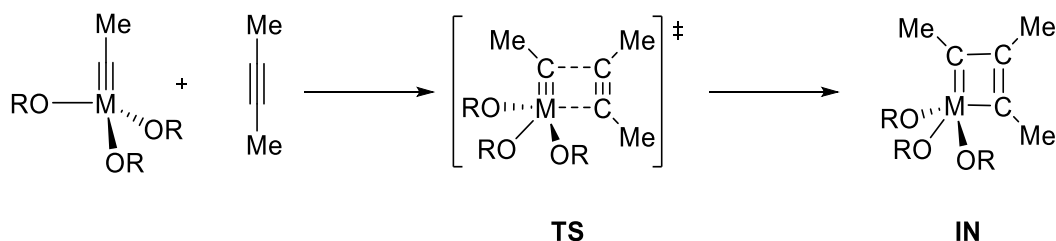
Der Komplex **WF3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wie auch schon für die Molybdänkomplexe beobachtet liegt eine verzerrt tetraedrische Koordination am Wolfram vor. Die Alkylidineinheit ist mit einer W–C1 Bindungslänge von 1.769(2) Å und einem W–C1–C2 Winkel von 173.64(14) ° als linear zu betrachten. Die geringfügig längere W–C1 Bindung im Vergleich zur Mo–C1 Bindung in **MoF3** ist im Einklang mit anderen vergleichbaren Mo/W Paaren.<sup>[68,70,74]</sup> Die W–O Bindungslängen liegen mit etwa 1.87 Å in derselben Größenordnung wie bei den bereits diskutierten Molybdänkomplexen. Im Vergleich zu **MoF0** und **MoF3** liegt **WF3** tatsächlich  $C_s$ -symmetrisch vor. Lediglich der Alkylidinwinkel weicht leicht von 180 ° ab. Keiner der Alkoxidliganden befindet sich in der Ebene des Mesitylringes und sie zeigen alle in Richtung des aromatischen Rests.

### 2.2.3 Vergleich der katalytischen Aktivität

In den folgenden zwei Unterkapiteln 2.2.3.1 und 2.2.3.2 soll die katalytische Aktivität der neuen Komplexe **MoF0**, **MoF3** und **WF3** verglichen werden. Es werden hierfür theoretische Studien mit DFT-Berechnungen zur Vorhersage und experimentelle katalytische Daten zur Bestätigung der katalytischen Aktivität herangezogen.

### 2.2.3.1 Theoretische Studien

Um die katalytische Aktivität der neuen Komplexe abzuschätzen, wurden zunächst in Zusammenarbeit mit K. BRANDHORST DFT-Berechnungen für die katalytische Reaktion der einfachen Modellkomplexe  $[\text{MeC}\equiv\text{M}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}\}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ), welche eine Ethylidineinheit tragen, mit 2-Butin durchgeführt (Schema 56). Es wurden Energieminima für die jeweiligen Übergangszustände (**TS**) – Koordination des Alkins an das Alkyldin – und Intermediate (**IN**) – die resultierenden Metallcyclobutadiene – bestimmt und innerhalb der Reihe eines Metalls – **WFn** oder **MoFn** – miteinander verglichen. Da es sich bei der Modellreaktion um eine symmetrische Metathesereaktion handelt, wurde lediglich das halbe Energieprofil bis zur Ausbildung des MCBDs bestimmt. Die nachfolgende [2+2]-Cycloreversion erfolgt schließlich als Rückreaktion der dargestellten [2+2]-Cycloadditionsreaktion. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Metathesereaktion die Bildung des intermediären MCBDs ist, erlaubt die Berechnung des vorangehenden Übergangszustandes eine konkrete Aussage über die katalytische Aktivität der betrachteten Systeme. Bereits Mitte der 2000er Jahre konnten TAMM et al. so die katalytische Aktivität der Komplexe **12a**, **13a** und **14** vorher-sagen.<sup>[66,68]</sup> Nichtsdestotrotz handelt es sich um eine vereinfachte Modellreaktion, da mögliche Deaktivierungsreaktionen oder die Ausbildung anderer Intermediate nicht berücksichtigt werden.



Schema 56: Darstellung der den DFT-Berechnungen zu Grunde liegenden Modellreaktion ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{OR} = \text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}$   $x = 0, 1, 2, 3$ ).

Es wurden die Energien der **TS** und **IN** der Reaktion der Molybdäntrisalkoxidkomplexe  $[\text{MeC}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3]$  ( $\text{OR} = \text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ) mit 2-Butin mit dem B3LYP Dichtefunktional bestimmt.<sup>[186,187]</sup> Enthalpische und entropische Beiträge wurden mit Methoden der statistischen Thermodynamik bestimmt, wie sie im Gaussian09-Programmpaket enthalten sind.<sup>[188]</sup> Eine Übersicht der berechneten Energiewerte liefert Tabelle 4, eine vereinfachte grafische Darstellung ist in Abbildung 36 dargestellt.

Tabelle 4: Relative B3LYP Energien und Enthalpien (kcal mol<sup>-1</sup>) für die Modellreaktion ausgewählter Molybdänkatalysatoren mit 2-Butin.

	Ligand OR	Übergangszustand <b>TS</b>			Intermediat <b>IN</b>		
		$\Delta E_0^\ddagger$	$\Delta H_{298}^\ddagger$	$\Delta G_{298}^\ddagger$	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
<b>A</b>	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	23.28	22.47	38.82	16.19	15.39	30.89
<b>B</b>	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )	18.57	17.72	34.93	12.68	11.83	28.39
<b>C</b>	OC(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.18	6.29	24.44	1.42	0.57	18.00
<b>D</b>	OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.14	4.28	21.93	-2.19	-3.26	15.38

$\Delta E_0$ : Relative Energie bei 0 K;  $\Delta H_{298}$ : Enthalpie bei 298 K;  $\Delta G_{298}$ : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Daten sind relativ zu den Edukten ([MeC≡Mo(OR)<sub>3</sub>] und 2-Butin) angegeben.

Allgemein ist ein stabilisierender Effekt für **IN** mit zunehmendem Fluorierungsgrad zu erkennen. Wie an den niedrigen Energiewerten für den **F6**-Komplex (**C**) zu sehen, sollte dieser Katalysator im Vergleich mit den anderen berechneten Systemen die höchste Aktivität in einer Metathesereaktion zeigen. Auch wenn der **F9**-Komplex (**D**) geringere Werte für **TS** und **IN** aufzeigt, so müsste für die [2+2]-Cycloreversion ausgehend von **IN** eine Energiedifferenz von  $\Delta\Delta H = 7.54$  kcal mol<sup>-1</sup> im Vergleich zu 5.72 kcal mol<sup>-1</sup> für den **F6**-Komplex (**C**) aufgewendet werden. Es kommt im Fall von Komplex **D** somit zu einer Stabilisierung des intermediären MCBDS, was erst kürzlich durch TAMM et al. auch synthetisch durch die Isolierung von [(C<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>)Mo{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] und [(C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Mo{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] durch Reaktion von **MoF9** mit 3-Hexin beziehungsweise 1-Phenyl-1-propin bewiesen werden konnte.<sup>[81]</sup> Im Falle der **F3**- und **F0**-Komplexe (**B** und **A**) wird eine geringere Aktivität im Vergleich mit den anderen berechneten Systemen für die katalytische Alkinmetathese vorhergesagt.

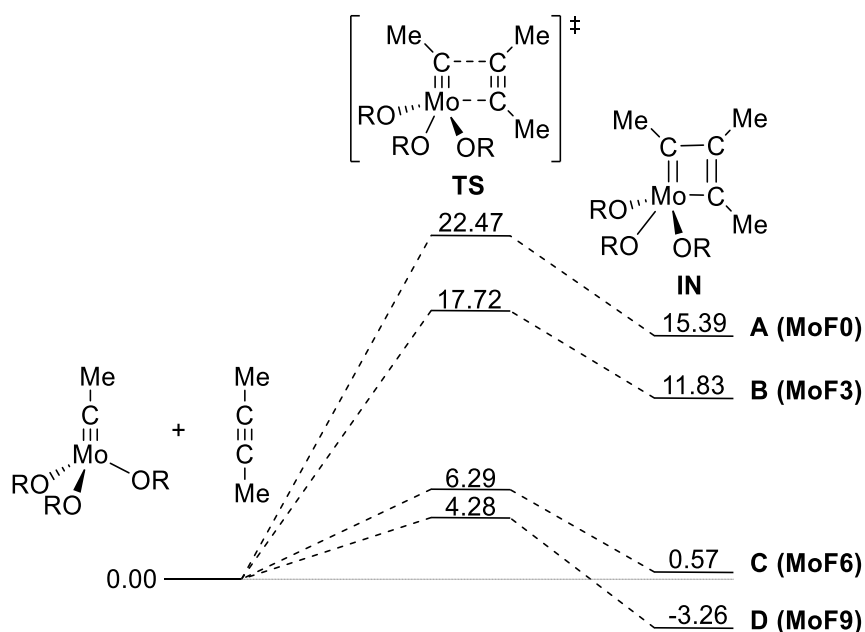


Abbildung 36: Grafische Darstellung der durch DFT berechneten Energiewerte ( $\Delta H_{298}$  in kcal mol<sup>-1</sup>) für die Modellreaktion von  $[\text{MeC}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3]$  ( $\text{OR} = \text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ) mit 2-Butin.

Es wurden die gleichen DFT-Berechnungen auch für die Reaktion der analogen Wolframkomplexe  $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OR})_3]$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ) mit 2-Butin durchgeführt. Eine Übersicht der berechneten Energiewerte liefert Tabelle 5, eine vereinfachte grafische Darstellung ist in Abbildung 37 dargestellt.

Tabelle 5: Relative B3LYP Energien und Enthalpien (kcal mol<sup>-1</sup>) für die Modellreaktion ausgewählter Wolframkatalysatoren mit 2-Butin.

	Ligand OR	Übergangszustand TS			Intermediat IN		
		$\Delta E_0^\ddagger$	$\Delta H_{298}^\ddagger$	$\Delta G_{298}^\ddagger$	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
<b>E</b>	$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	17.26	16.63	32.92	6.31	5.51	21.00
<b>F</b>	$\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$	16.58	16.03	32.70	2.55	1.68	18.31
<b>G</b>	$\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$	10.04	9.65	26.24	-7.70	-8.82	10.76
<b>H</b>	$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	9.43	9.02	25.41	-11.32	-12.29	6.26

$\Delta E_0$ : Relative Energie bei 0 K;  $\Delta H_{298}$ : Enthalpie bei 298 K;  $\Delta G_{298}$ : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Daten sind relativ zu den Edukten ( $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OR})_3]$  und 2-Butin) angegeben.

Wie schon bei den Molybdänkomplexen ist auch bei den Wolframkomplexen mit Erhöhung des Fluorierungsgrades eine Stabilisierung des intermediären MCBDs zu beobachten. Im Vergleich zu dem Molybdän-**F6** Komplex (**C**) ist der analoge **F6**-Komplex (**G**) in der Reihe der Wolframkatalysatoren bereits über eine negative Enthalpie soweit in der Energie herabgesetzt, dass eine deutliche Stabilisierung des resultierenden MCBDs zu erwarten ist. Dies konnte durch die Isolierung zahlreicher Wolfram-MCBDs mit hexafluorierten Alkoxidliganden bewiesen werden – unter anderem durch die Gruppen um SCHROCK und TAMM.<sup>[44,65,66,94]</sup>

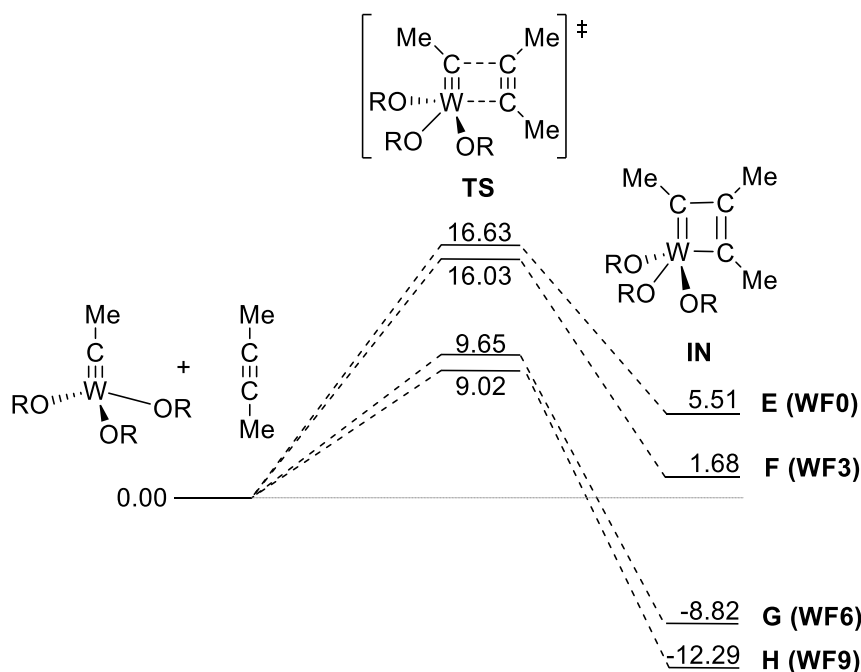


Abbildung 37: Grafische Darstellung der durch DFT berechneten Energiewerte ( $\Delta H_{298}$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) für die Modellreaktion von  $[\text{MeC}\equiv\text{W}(\text{OR})_3]$  ( $\text{OR} = \text{OC}(\text{CH}_3)_x(\text{CF}_3)_{3-x}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ) mit 2-Butin.

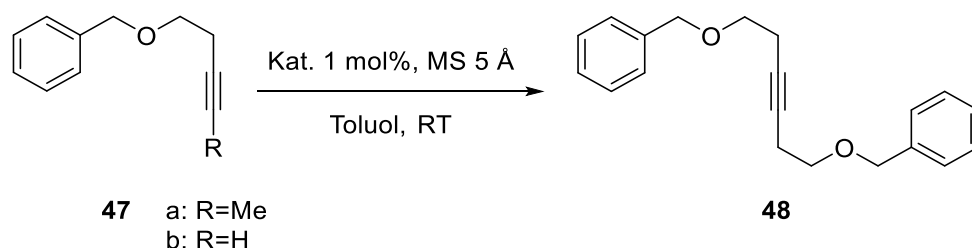
Allgemein können die für die Wolframkomplexe niedrigeren Energien der höheren Elektrophilie des Metalls zugeschrieben werden. Da sich die Komplexe  $[\text{MeC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_3]$  (**WF6**; Typ **G**) und  $[\text{MeC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_3(\text{thf})]$  (**WF9**·**thf**; Typ **H**) in früheren Arbeiten in der Alkinmetathese als inaktiv zeigten,<sup>[70]</sup> lag der Fokus dieser Arbeit auf dem Komplex **WF3** (Typ **F**). Durch die höhere Elektrophilie des Wolframs gegenüber Molybdän sollten die weniger elektronenreichen Trifluoro-*tert*-butoxidliganden genügen, um ähnliche elektronische Eigenschaften am Wolfram zu erzeugen, wie das Molybdänzentrum in **MoF6** aufweist. Dadurch sollten sich auch ähnliche katalytische Eigenschaften für Metathesereaktionen ergeben. Auch die DFT-Berechnungen deuten auf eine ähnliche katalytische Aktivität hin. Der für die Alkinmetathese effektive Katalysator **MoF6** zeigt mit  $\Delta H_{298} = 0.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  nur eine geringfügig



niedrigere Intermediatsenergie als der Katalysator **WF3** mit  $\Delta H_{298} = 1.68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Lediglich die Übergangszustandsenergie unterscheidet sich deutlicher mit einem Wert von  $\Delta H_{298} = 6.29 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **MoF6** im Vergleich zu  $\Delta H_{298} = 16.03 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **WF3**. Dies ließe vermuten, dass für die gleiche katalytische Aktivität von **WF3** im Vergleich zu **MoF6** eine leicht erhöhte Temperatur nötig sein könnte. Wie Tabelle 5 und Abbildung 37 zu entnehmen ist, sind die berechneten Energiewerte für den Wolfram-**F0** Komplex (**E**) größer als für die Katalysatoren **F-H** mit fluorierten Alkoxidliganden. Der in Kapitel 1.2 erwähnte SCHROCK-Katalysator **4** für die Alkinmetathese entspricht diesem Typ. Der Katalysator **4** wurde zahlreich erfolgreich in der Alkinmetathese interner Alkine eingesetzt, allerdings sind zumeist hohe Katalysatorladungen und Temperaturen um  $80^\circ\text{C}$  nötig, um hohe Ausbeuten zu erzielen.<sup>[38,42,211-213]</sup> Es gilt hier also zu überprüfen, ob mit **WF3** ein bei Raumtemperatur aktiver und effektiver Alkinmetathesekatalysator synthetisiert werden konnte, was bei Betrachtung der berechneten Energien zu erwarten ist.

### 2.2.3.2 Praktische Studien

Die durch DFT-Berechnungen für eine Reaktion in der Gasphase festgestellten Aktivitätsunterschiede sollten natürlich auch in Lösung experimentell überprüft werden. Hierzu wurden die neuen Komplexe **MoF0**, **MoF3** und **WF3** an verschiedenen Substraten auf ihre katalytische Aktivität in der Alkinmetathese getestet. Es sollte neben der Aktivität für die interne Alkinmetathese auch jeder Komplex auf seine Aktivität in der terminalen Alkinmetathese getestet werden. Da sich Homometathesereaktionen aufgrund ihrer selektiven Produktbildung zur Untersuchung der Aktivität von möglichen Katalysatoren gut eignen, wurde zunächst die Reaktion von  $[\text{BnO}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CR}]$  (**47**; a: R = Me, b: R = H) untersucht (Schema 57). Das Substrat **47** kann in hohen Ausbeuten von 73% (**47a**) und 98% (**47b**) durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese – wie bereits für **31** beschrieben – erhalten werden.



Schema 57: Homometathese von **47a** und **47b** durch die Katalysatoren **MoF0**, **MoF3** und **WF3**.

Um einen ersten Überblick über die katalytische Aktivität der neuen Komplexe zu erhalten, wurden zunächst GC-Versuche zur Bestimmung des Umsatzes an Substrat gemacht. Hierfür wurde eine Toluollösung des Substrats mit MS 5Å vorgelegt (**47a**: 0.5 mmol, 2.5 mL Toluol, 500 mg MS 5Å; **47b**: 0.25 mmol, 12 mL Toluol, 250 mg MS 5Å). Als interner Standard für die gaschromatografische Untersuchung wurde ein Äquivalent *n*-Decan zugegeben. Nach Zugabe des jeweiligen Katalysators (1 mol%) als Feststoff, wurden nach definierten Zeitintervallen Proben (**47a**: 0.05 mL; **47b**: 0.25 mL) für die gaschromatografische Untersuchung mit einer Spritze entnommen. Die Probenanteile wurden über wenig Silica filtriert und der Filterkuchen mit Et<sub>2</sub>O nachgespült. Die so erhaltenen Umsatzkurven aufgetragen gegen die Zeit sind in Abbildung 38 (R = Me) und Abbildung 39 (R = H) dargestellt.

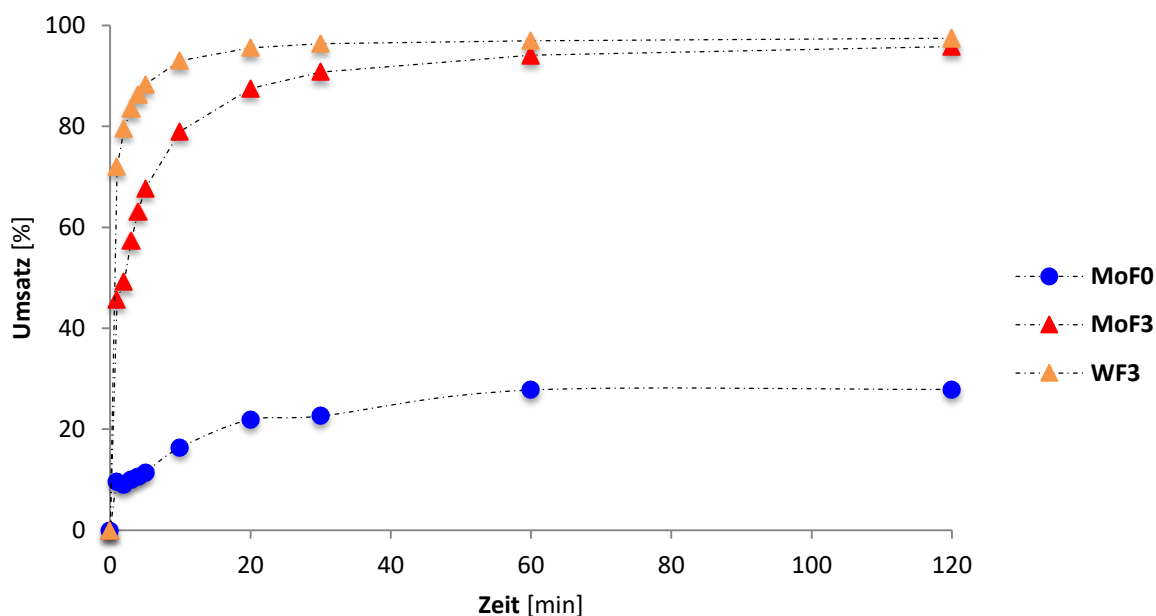


Abbildung 38: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47a**; Reaktionsbedingungen: Katalysator 1 mol%, **47a** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, MS 5Å 500 mg, RT.

Wie der Abbildung 38 zu entnehmen ist, sind alle getesteten Komplexe in der Lage, interne methylierte Alkine in einer Metathesereaktion umzusetzen. Sogar der elektronenarme Komplex **MoF0** erreicht für die Metathese des Alkins **47a** einen Umsatz von 28% nach 60 min. Wie zu erwarten, zeigt der fluoridierte Komplex **MoF3** eine höhere Aktivität, sodass bereits nach 60 min ein nahezu vollständiger Umsatz von 94% des Substrates **47a** zum Homometatheseprodukt **48** beobachtet werden kann. Der gaschromatografisch bestimmte Umsatz entspricht auch der isolierten Ausbeute. Der Wolframkatalysator **WF3** erzielt nach derselben Zeit sogar einen GC-Umsatz von 97% mit einer isolierten Ausbeute von 93%.

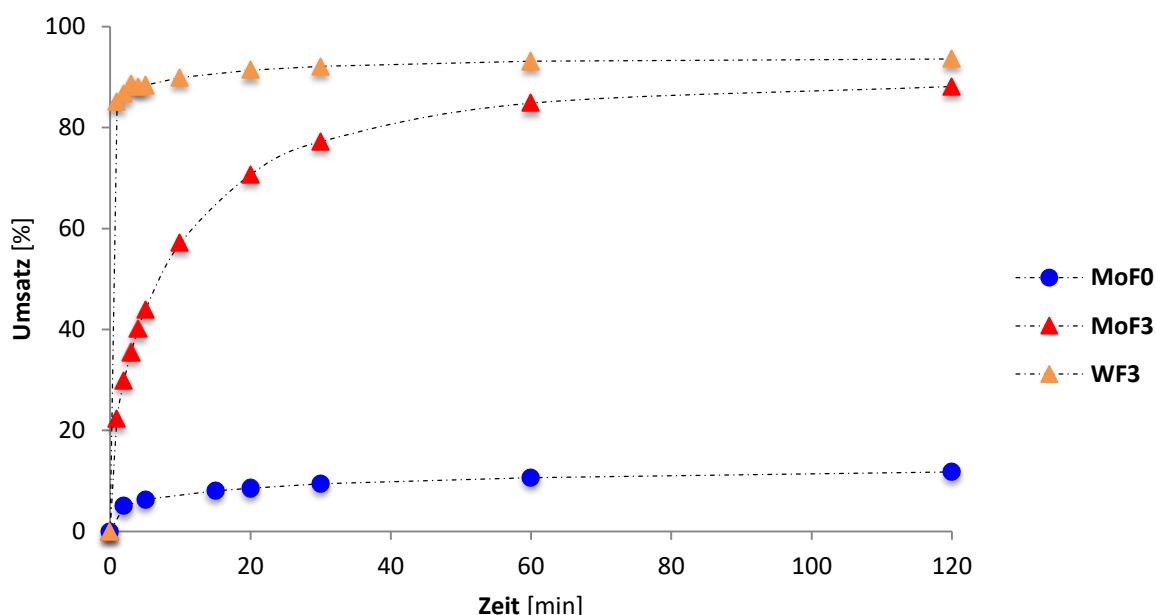
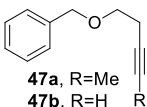
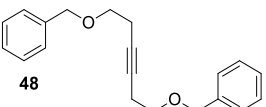
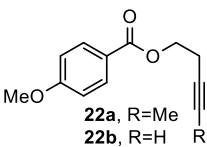
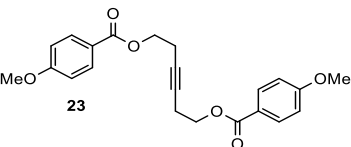
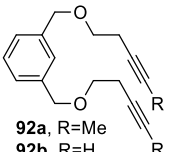
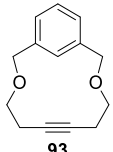
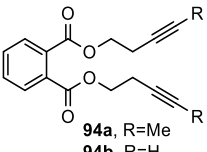
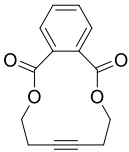


Abbildung 39: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47b**; Reaktionsbedingungen: Katalysator 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Auch die Metathese terminaler Alkine wird, wie in Abbildung 39 zu erkennen, von den getesteten Komplexen durchgeführt. Der unfluorierte Komplex **MoF0** zeigt hier zwar nur einen Umsatz von 12% nach 120 min, die Produktbildung erfolgt allerdings selektiv und ohne Nebenreaktionen. Beim Vergleich der Katalysatoren mit Trifluoro-*tert*-butoxidliganden wird das enge Zusammenspiel vom Metallzentrum und dem elektronischen Einfluss der Liganden deutlich. So zeigt **MoF3** einen Umsatz von 85% nach 60 min mit einer Anfangsaktivität von  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.37 \text{ s}^{-1}$ , der analoge Wolframkatalysator **WF3** hingegen zeigt einen Umsatz von 93% nach 60 min mit einer anfänglichen Aktivität von  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 1.42 \text{ s}^{-1}$ . Es konnten isolierte Ausbeuten von 84% mit **MoF3** und 94% mit **WF3** erzielt werden. Die höhere Aktivität des Wolframkatalysators gegenüber dem analogen Molybdänkatalysator ist auf die höhere Elektrophilie des Wolframatoms zurückzuführen, was eine schnellere Aktivierung und stärkere Koordinationsaffinität des Alkinsubstrats zur Folge hat. Die elektronenreichen Trifluoro-*tert*-butoxidliganden sorgen hier für eine elektronische Situation am Metallzentrum, welche für die katalytische Alkinmetathese besonders günstig zu sein scheint. Ähnliche elektronische Verhältnisse herrschen auch in dem bereits in der Einleitung vorgestellten Katalysator **MoF6**. Im Vergleich zu **WF3** sind hier die elektronenreicheren hexafluorierten Liganden nötig, um in Verbindung mit dem weniger elektrophilen Molybdän einen effektiven Katalysator zu erzeugen. Der Wolframkomplex **WF3** zeigt entsprechend eine vergleichbare katalytische Aktivität. Für **MoF6** konnte nach 60 min ein Umsatz von 90% detektiert werden mit einer Initiierungsrate

von  $\text{TOF}_{\text{min}} = 1.45 \text{ s}^{-1}$ . Nichtsdestotrotz konnte mit **WF3** zum ersten Mal effektiv und selektiv bereits bei Raumtemperatur die Metathese eines terminalen Alkins durch einen Wolframkatalysator durchgeführt werden. Neben dem einfachen Ethersubstrat **47** konnten, wie der Tabelle 6 zu entnehmen, weitere interne und terminale Substrate in Homometathesen und RCAM mit den neuen Katalysatoren umgesetzt werden.<sup>[81]</sup> Die für den Katalysator **MoF6** bestimmten Werte entstammen früheren Arbeiten und dienen dem Vergleich.<sup>[74]</sup>

Tabelle 6: Metathese von internen und terminalen Alkinen, Homometathese und RCAM; isolierte Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit.<sup>a</sup>

Substrat	Produkt		Ausbeute [%]			
			MoF0	MoF3	MoF6 <sup>[74]</sup>	WF3
 <b>47a</b> , R=Me <b>47b</b> , R=H	 <b>48</b>	R=Me	28 <sup>b</sup>	94	98	93
		R=H	12 <sup>b</sup>	84	90	94
 <b>22a</b> , R=Me <b>22b</b> , R=H	 <b>23</b>	R=Me	35 <sup>b</sup>	93	95	77
		R=H	8 <sup>b</sup>	53	92	90
 <b>92a</b> , R=Me <b>92b</b> , R=H	 <b>93</b>	R=Me	43 <sup>b</sup>	91	98	96
		R=H	13 <sup>b</sup>	85	96	92
 <b>94a</b> , R=Me <b>94b</b> , R=H	 <b>95</b>	R=Me	45 <sup>b</sup>	92	99	91
		R=H	11 <sup>b</sup>	90	95	- <sup>c</sup>

a: Homometathese: Substrat 0.5 mmol, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 1 mol%, Toluol (R = Me 2.5 mL; R = H 24 mL), 2 h, RT; RCAM: Substrat 0.25 mmol, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 2 mol%, Toluol (R = Me 12 mL; R = H 56 mL), 2 h, RT; b: GC-Umsätze nach zwei Stunden; c: es konnte auch nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Substrat- und Katalysatorchargen keine Ausbeute bestimmt werden.

Wie bereits für das Ethersubstrat **47** beobachtet werden konnte, ergibt sich auch beim Estersubstrat **22** und bei den RCAM von **92** und **94** ein ähnliches Bild der Aktivität der einzelnen Katalysatoren. Weiterhin ist zu erkennen, dass der unfluorierte Komplex **MoF0** die geringste Aktivität aufweist. Es können Umsätze mit Hilfe von GC-Analyse von maximal 45% für die RCAM von **94a** detektiert werden. Auch bei einer verlängerten Reaktionszeit oder einer Erhöhung der Katalysatorladung kann nur ein geringfügig höherer Umsatz beobachtet werden. Im Vergleich dazu liegen die isolierten Ausbeuten, welche mit den fluorierten Komplexen **MoF3** und **WF3** erzielt werden, im Bereich des bereits veröffentlichten Katalysators **MoF6**.<sup>[74]</sup> Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden können die Produkte in hohen Ausbeuten isoliert werden. Im Fall von **MoF3** ist zu erkennen, dass die Homometathesen der terminalen Substrate **22b** und **47b** eine um mindestens 10% verringerte Ausbeute ergibt. Für den Ester **22b** kann sogar nur ein GC-Umsatz von 70% detektiert werden, welcher nach säulenchromatografischer Reinigung in einer isolierten Ausbeute von lediglich 53% für das Produkt **23** resultiert. Auch für die RCAM der Substrate **92** und **94** ist im Fall der terminalen Substrate eine geringere Ausbeute zu beobachten, allerdings in einem kleineren Maße als bei den Homometatheseprodukten. Für den analogen Wolframkomplex **WF3** können durchgehend hohe Ausbeuten über 90% isoliert werden. Einzig für die Homometathese des internen Esters **22a** wird lediglich eine isolierte Ausbeute von 77% erreicht, auch wenn durch gaschromatografische Analyse ein Umsatz von 96% bestimmt werden kann. Im Vergleich zu anderen Reaktionen war sehr viel Lösungsmittel notwendig, um das Produkt **23** aus dem bei der Aufarbeitung verwendeten Silica zu waschen, was zu der verhältnismäßig geringen Ausbeute zu führen scheint. Im Fall der RCAM von **94b** mit **WF3** als Katalysator gelang es interessanterweise nicht, eine Ausbeute zu bestimmen. Es wurden eine Vielzahl von Versuchen mit dem Substrat und dem Katalysator aus verschiedenen Ansätzen durchgeführt, wobei nur geringe Anteile des gewünschten Produkts **95** mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR identifiziert werden konnten. Es wurde schließlich eine Beobachtung des Versuchs mit Hilfe von GC-Analyse über einen Zeitraum von 24 Stunden durchgeführt. Auch wenn der Umsatz von **94b** zum ringgeschlossenen Produkt **95** bereits nach einer Minute knapp über 20% beträgt, so steigt dieser Wert innerhalb von zwei Stunden nur geringfügig auf 32-36% an. Im Vergleich ist bei der gaschromatografischen Analyse der RCAM des analogen internen Substrats **94a** nach zwei Stunden ein vollständiger Umsatz zu beobachten. Nach 24 Stunden beträgt der Umsatz des Eduktes **94b** schließlich 58%, was den geringen Anteil des Produkts **95** nach zwei Stunden erklärt.

Wie bereits erwähnt hat nicht nur der Ligand Einfluss auf die katalytische Aktivität eines Komplexes, auch das zentrale Metall und seine eigenen elektronischen Eigenschaften beeinflussen die katalytische Aktivität des Katalysators. Da Wolfram stärker elektrophil ist als Molybdän, genügen die weniger elektronenreichen Trifluoro-*tert*-butoxid liganden, um den für die Metathese aktiven Katalysator **WF3** zu erhalten. Besonders deutlich wird der Aktivitätsunterschied beim Wechsel von Molybdän zu Wolfram bei der Betrachtung der ACM von **47b** mit Trimethylsilylacetylen (**49**). Das Substrat **47b** (0.25 mmol) wird für diese Reaktion mit **49** (0.25 mmol) und MS 5 Å (250 mg) in Toluol (12 mL) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF3** beziehungsweise **WF3** (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wird. Die Reaktionen werden unter Verwendung von einem Äquivalent *n*-Decan als internem Standard gaschromatografisch verfolgt. Die entsprechenden Umsatz-Zeit-Diagramme unter Verwendung von **MoF3** beziehungsweise **WF3** als Katalysator sind in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt. Aufgrund der geringen Aktivität von **MoF0** in der TAM wurde dieser Komplex für die ACM terminaler Alkine nicht berücksichtigt.

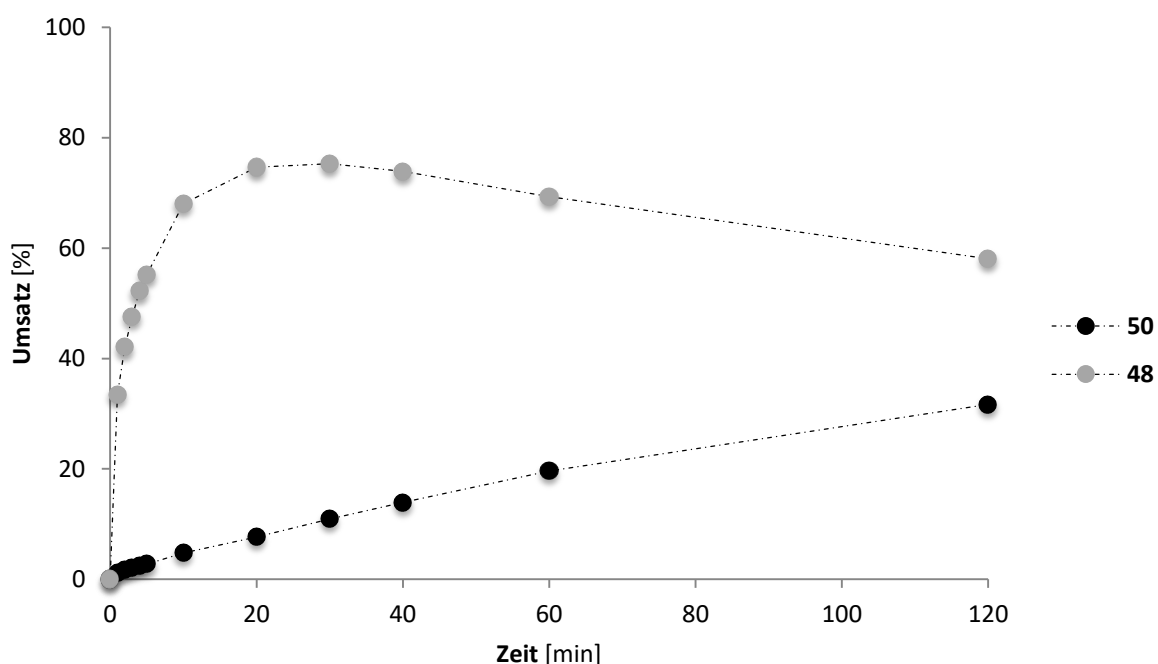


Abbildung 40: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit Trimethylsilylacetylen **49** mit **MoF3**; Reaktionsbedingungen: **MoF3** 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, Trimethylsilylacetylen **49** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Der Unterschied zwischen Molybdän und Wolfram als Zentralatom ist deutlich zu erkennen. Während mit **WF3** (Abbildung 41) bereits nach fünf Minuten der maximale Umsatz von 95%

erreicht wird, kann mit dem analogen Komplex **MoF3** (Abbildung 40) nach fünf Minuten lediglich ein Umsatz von 2.7% des eingesetzten Substrats **47b** zum gewünschten Kreuzprodukt **50** beobachtet werden. Für beide Komplexe ist zusätzlich die Bildung des Homometatheseprodukts **48** detektierbar. Im Fall von **WF3** ist die Kreuzmetathesereaktion eindeutig bevorzugt, während bei der Reaktion mit **MoF3** als Katalysator nur ein langsamer Anstieg des Kreuzmetatheseprodukts **50** beobachtet werden kann. Es wird hier allerdings der reversible Charakter der Metathesereaktion deutlich, da das am Anfang gebildete Dimer **48** im Laufe der Katalyse durch die Reaktion mit Trimethylsilylacetylen **49** abgebaut wird. Nach 24 Stunden kann schließlich ein Umsatz von 75% zu **50** beobachtet werden, während weiterhin ein Anteil von 17% **48** in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Für die ACM mit **WF3** als Katalysator kann eine anfängliche Aktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.47 \text{ s}^{-1}$  beobachtet werden. Erneut ist zu erkennen, dass **WF3** und **MoF6** nahezu die gleiche Aktivität aufweisen. Wird für die ACM mit **WF3** ein Umsatz von fast 96% erreicht, so kann wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben mit einer Katalysatorladung von 1 mol% **MoF6** bereits ein vollständiger Umsatz von 100% nach einer Minute beobachtet werden. Auch die isolierten Ausbeuten des Kreuzproduktes **50** liegen mit 94% für **WF3** und 98% für **MoF6** nah beieinander.

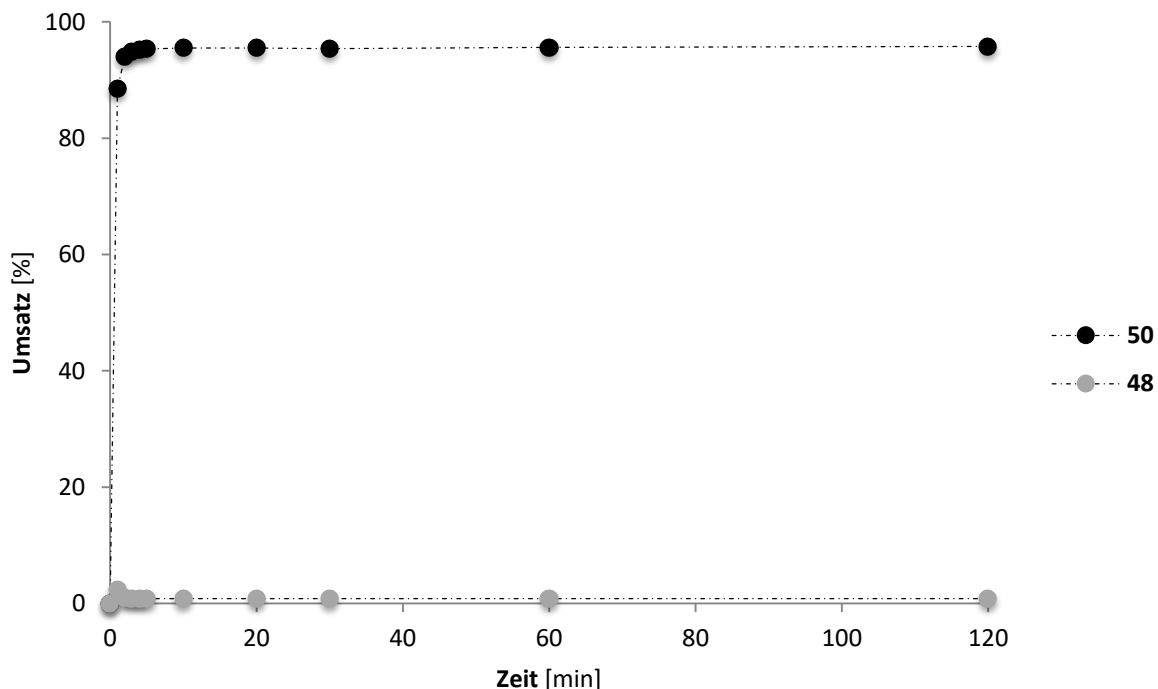


Abbildung 41: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit Trimethylsilylacetylen **49** mit **WF3**; Reaktionsbedingungen: **WF3** 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, Trimethylsilylacetylen **49** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Aufgrund der dennoch selektiven Bildung des Kreuzmetatheseproduktes **50** mit dem weniger aktiven Katalysator **MoF3** liegt somit der Schluss nahe, dass die Bildung des unsymmetrischen Alkins **50** thermodynamisch bevorzugt ist. Um dies zu bestätigen, wurden die Standardbildungsenthalpien der einzelnen Substanzen mit Hilfe von DFT bestimmt, sodass anschließend die Gesamtenergie jeder Teilreaktion erhalten werden kann. Eine Übersicht über die resultierenden Werte ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Relative B3LYP Energien und Enthalpien ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) für die während der ACM von **47b** mit **49** auftretenden Teilreaktionen.

Reaktion	$\Delta E_0$	$\Delta E_{298}$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
$2 \text{ 47b} \rightarrow \text{48} + \text{HC}\equiv\text{CH}$	-4.96	-4.44	-4.44	-1.17
$\text{47b} + \text{49} \rightarrow \text{50} + \text{HC}\equiv\text{CH}$	-2.88	-2.10	-2.10	-1.49
$\text{48} + 2 \text{ 49} \rightarrow 2 \text{ 50} + \text{HC}\equiv\text{CH}$	-0.79	0.24	0.24	-1.80

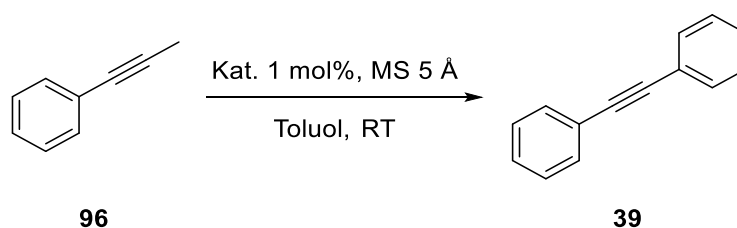
$\Delta E_0$ : Relative Energie bei 0 K;  $\Delta E_{298}$ : Relative Energie bei 298 K;  $\Delta H_{298}$ : Enthalpie bei 298 K;  $\Delta G_{298}$ : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Energien sind bestimmt aus den Standardbildungsenthalpien der Verbindungen **47b**, **49**, **50** und  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ .

Anhand der Enthalpie  $\Delta H_{298}$  ist zu erkennen, dass die Bildung des Homodimers **48** mit  $\Delta H_{298} = -4.44 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm abläuft, während die Bildung des Kreuzproduktes **50** mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298} = 0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$  leicht endotherm ist. Die Bildung von **48** ist somit kinetisch bevorzugt, was auch in den Umsatz-Zeit-Diagrammen durch die anfängliche Homometathese zu **48** zu beobachten ist. Bei der Betrachtung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{298}$  ist zu sehen, dass alle Teilreaktionen der ACM einen negativen Energiewert aufweisen, die Teilreaktionen sind somit exergon. Den niedrigsten Wert zeigt hierbei die Reaktion des Dimers **48** mit dem Silylacetylen **49** mit  $\Delta G_{298} = -1.80 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf. Auch dieses Verhalten lässt sich gut in den Umsatz-Zeit-Diagrammen verfolgen. Die Bildung des Kreuzproduktes **50** ist somit gegenüber der Homometathese von **47b** thermodynamisch leicht bevorzugt. Zusätzlich tritt vermutlich ein kinetischer Effekt der sterisch anspruchsvollen TMS-Gruppe auf, welche eine erneute Einbindung von **50** in den Katalysezyklus durch die Bildung eines MCBDS erschwert,



sodass die ACM von **47b** mit **49** selektiv ablaufen kann. Die unterschiedliche Aktivität der Katalysatoren und damit die Affinität ein Alkin in Form eines MCBDs zu koordinieren beeinflusst natürlich auch den Reaktionsverlauf bei der ACM mit dem Silylacetylen **49**.

Als weiteres Substrat wurde schließlich die Arylverbindung 1-Phenyl-1-propin (**96**) in der katalytischen Alkinmetathese eingesetzt (Schema 58). Das Substrat **96** (0.5 mmol) wird mit MS 5 Å (500 mg) und *n*-Decan (0.5 mmol) als internem Standard für die gaschromatografische Untersuchung in Toluol (2.5 mL) vorgelegt, bevor der jeweilige Katalysator (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wird. Die resultierenden Umsatz-Zeit-Kurven sind in Abbildung 42 zusammengefasst. Wie bereits durch die DFT-Berechnungen vorhergesagt, zeigen auch bei der Metathese des Arylsubstrats **96** die Komplexe **MoF6** und **WF3** die größte katalytische Aktivität. Der Molybdänkomplex **MoF6** ist mit einer  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 1.56 \text{ s}^{-1}$  und einer isolierten Ausbeute von 94% für **39** geringfügig aktiver als **WF3** mit einer  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 1.53 \text{ s}^{-1}$  und einer isolierten Ausbeute von 84%. Für beide Komplexe kann ein Höchstumsatz von 98% mit Hilfe von gaschromatografischer Untersuchung beobachtet werden. Wie bereits bei der theoretischen Betrachtung der Katalyseaktivität zu erwarten, zeigt der fluorierte Molybdänkomplex **MoF3** die nächsthöhere Aktivität bei der Metathese von **96**. Mit einer  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.63 \text{ s}^{-1}$  wird ein Umsatz von 90% mit einer isolierten Ausbeute von 84% nach zwei Stunden zum Homometatheseprodukt **39** festgestellt. Der unfluorierte Komplex **MoF0** erreicht mit einer  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.42 \text{ s}^{-1}$  einen Umsatz von 84% nach zwei Stunden.



Schema 58: Homometathese von 1-Phenyl-1-propin (**96**) durch die Katalysatoren **MoF0**, **MoF3**, **MoF6** und **WF3**.

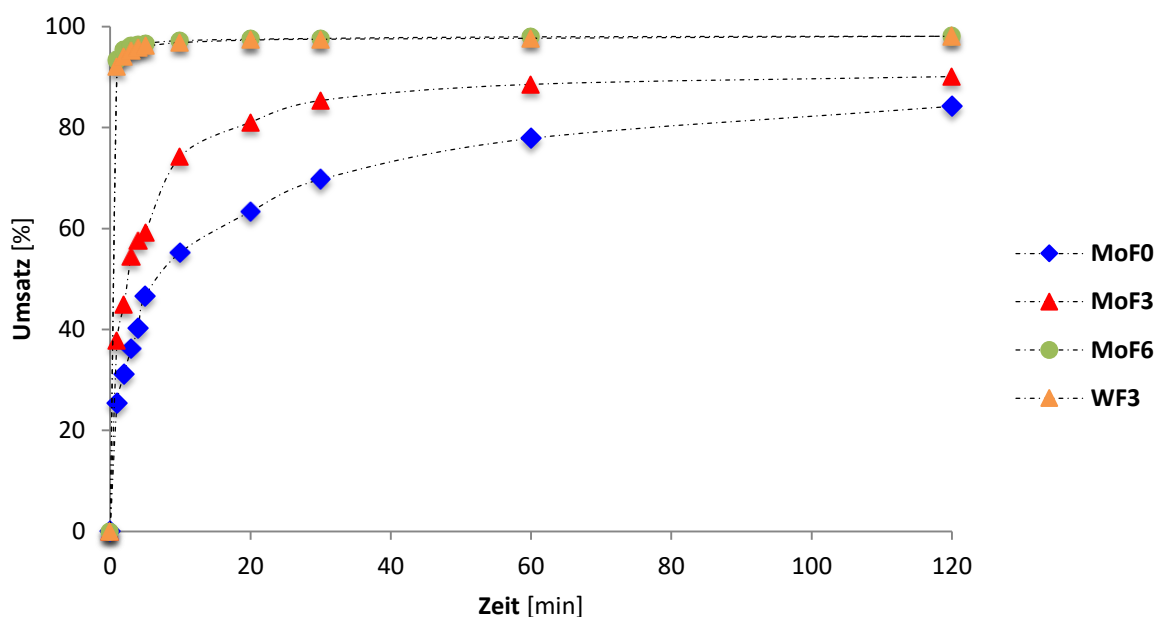


Abbildung 42: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **96**; Reaktionsbedingungen: Katalysator 1 mol%, **96** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, MS 5 Å 500 mg, RT.

Es ist hierbei zu erkennen, dass **MoF0** eine deutlich höhere Aktivität gegenüber dem Arylsubstrat **96** zeigt im Vergleich zum Ethersubstrat **47**. Für die Reaktionen des internen Ethers **47a** und des analogen terminalen **47b** wurden schließlich weitere GC-Versuche mit **MoF0** als Katalysator bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die entsprechenden Umsatz-Zeit-Kurven sind in den Abbildungen Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt. Bei der Metathese des internen Ethers **47a** ergibt die Erhöhung der Temperatur wie zu erwarten eine erhöhte Aktivität des Katalysators **MoF0**. Während bei Raumtemperatur eine  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.16 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden kann mit einem Umsatz von 28% nach einer Stunde, so steigt die Aktivität bei 40 °C auf  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.21 \text{ s}^{-1}$ . Es wird bei dieser Temperatur ein Umsatz von 36% nach einer Stunde detektiert. Wird die Homometathese von **47a** mit **MoF0** bei 60 °C durchgeführt, so wird schließlich eine  $\text{TOF}_{\text{1min}} = 0.36 \text{ s}^{-1}$  ermittelt, welche im Vergleich zur Reaktion bei Raumtemperatur mehr als doppelt so hoch ist. Es kann bei 60 °C ein Umsatz von 48% nach einer Stunde beobachtet werden.

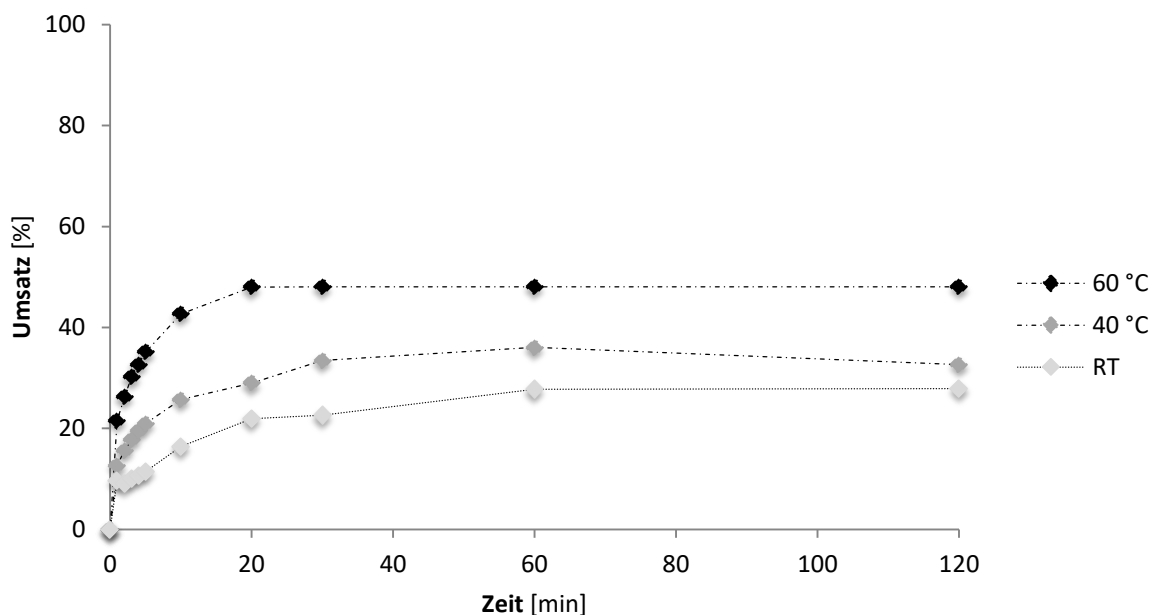


Abbildung 43: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47a** bei unterschiedlichen Temperaturen; Reaktionsbedingungen: **MoF0** 1 mol%, **47a** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, MS 5Å 500 mg, RT.

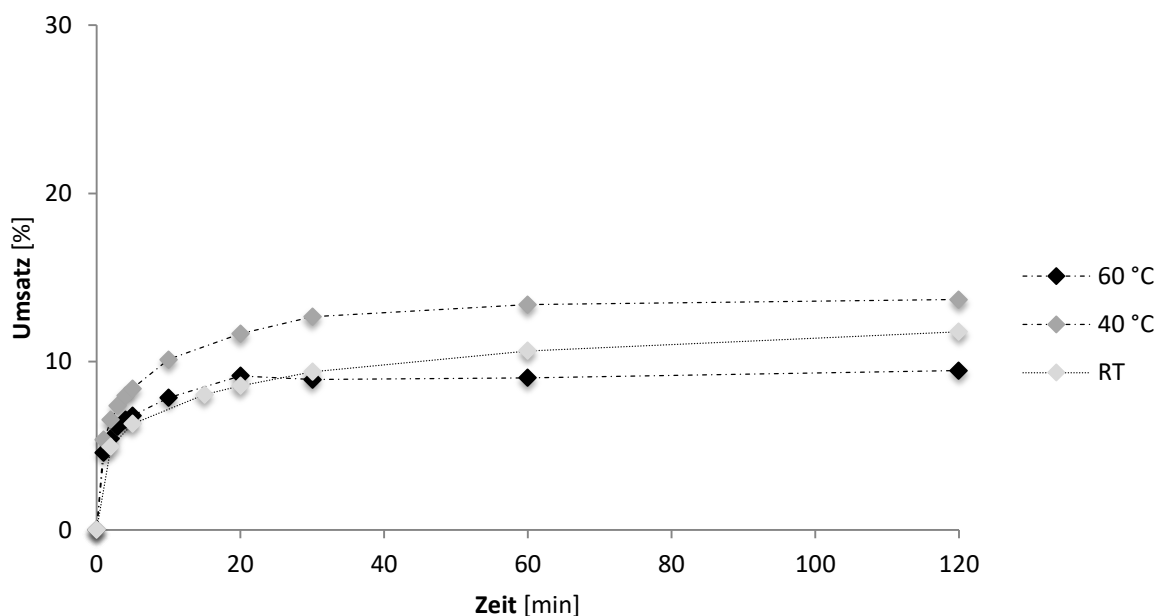


Abbildung 44: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47b** bei unterschiedlichen Temperaturen; Reaktionsbedingungen: **MoF0** 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5Å 250 mg, RT.

Wird bei der Reaktion des terminalen Benzylethers **47b** die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 40 °C erhöht, so kann auch bei der TAM mit **MoF0** ein Anstieg der katalytischen

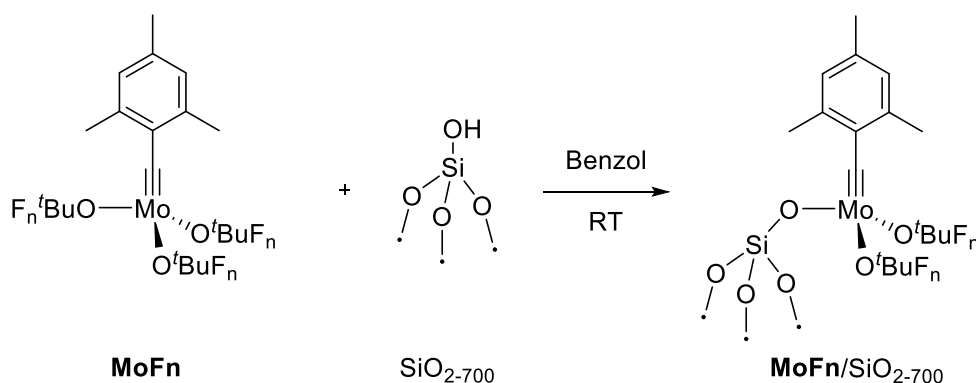
Aktivität beobachtet werden. Während bei Raumtemperatur nach zwei Stunden ein Umsatz von 12% mit einer anfänglichen Aktivität von  $\text{TOF}_{2\text{min}} = 0.041 \text{ s}^{-1}$  detektiert wird, so tritt bei 40 °C eine mehr als doppelt so hohe  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 0.090 \text{ s}^{-1}$  bei einem Umsatz von 14% nach zwei Stunden auf. Für die Metathese terminaler Alkine mit **MoF0** scheint eine weitere Temperaturerhöhung auf 60 °C allerdings eine Deaktivierung des Katalysators hervorzurufen. Auch wenn die Aktivität zu Beginn der Katalyse mit einer  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 0.076 \text{ s}^{-1}$  nah an der Reaktionskurve der Reaktion bei 40 °C liegt, so scheint eine Deaktivierung des Katalysators zwischen 10 und 20 Minuten Reaktionszeit einzutreten. Es kann lediglich ein Umsatz von fast 10% nach zwei Stunden beobachtet werden. Möglicherweise werden durch die erhöhte Temperatur Reaktionsintermediate beziehungsweise Deaktivierungsprodukte wie DMCs besser gebildet sowie stärker stabilisiert.

## 2.3 Entwicklung heterogener Alkylidinkomplexe

Im Zuge eines Kooperationsprojekts mit der Gruppe um Christophe COPÉRET wurde zunächst der sehr aktive Molybdänkomplex **MoF6** auf teilweise dehydroxyliertes Silica ( $\text{SiO}_{2-700}$ ) aufgetragen, um ein heterogenes Katalysatorsystem **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  zu erhalten (Schema 59).<sup>[214]</sup> Aufgrund der hohen Aktivität des so gewonnenen heterogenen Katalysators sollten im weiteren Verlauf der Kooperation auch die analogen Molybdänkomplexe **MoFn** ( $n = 0, 3, 9$ ) auf Silica geträgert und ihre katalytische Aktivität untersucht werden.<sup>[215]</sup> Das für die Trägerung verwendete  $\text{SiO}_{2-700}$  wird aus thermisch behandeltem Silica erhalten. Das Silica wird zunächst mit destilliertem Wasser gepackt und gesiebt. Anschließend wird das Silica bei Anwesenheit von Luft bei 500 °C für vier Stunden gegläht, bevor es unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) 12 Stunden bei 500 °C und weitere 12 Stunden bei 700 °C erhitzt wird. Das so erhaltene  $\text{SiO}_{2-700}$  zeigt isolierte OH-Gruppen auf der Oberfläche, was mit Hilfe von IR-Spektroskopie bestätigt werden kann. Bei einer typischen Oberfläche von  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ergibt sich eine Konzentration an oberflächlichen OH-Gruppen von etwa  $0.23 \text{ mmol g}^{-1}$ .

### 2.3.1 Auftragung der Alkylidinkomplexe auf Silica

Um die heterogenen Katalysatorsysteme zu synthetisieren, wurde jeweils eine Lösung von **MoFn** ( $n = 0, 3, 6$ ) in Benzol mit  $\text{SiO}_{2-700}$  zusammengebracht (Schema 59). Die Stoffmenge an **MoFn** entspricht hierbei der Menge an freien OH-Gruppen auf der Oberfläche des eingesetzten  $\text{SiO}_{2-700}$ . Die Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösungen langsam entfärbten. Die Reaktionsmischung wurde gefiltert und der Feststoff mit Benzol gewaschen, bis die Waschlösungen farblos waren. Die resultierenden gelb bis rot gefärbten Feststoffe wurden unter Vakuum getrocknet, bis kein Benzol mehr enthalten war.



Schema 59: Synthese der heterogenen katalysatorsysteme durch Reaktion von **MoFn** ( $n = 0, 3, 6$ ) mit  $\text{SiO}_{2-700}$ .

Die geträgerten Systeme **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> wurden schließlich intensiv mit spektroskopischen Methoden auf ihre Zusammensetzung untersucht. Durch Elementaranalyse konnte bestätigt werden, dass die molekularen Komplexe einfach durch den Austausch eines Alkoxidliganden auf die Oberfläche aufgebracht werden konnten. Bei der Analyse der geträgerten Komplexe **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> mit Hilfe von Feststoff-NMR (MAS NMR; MAS: *Magic Angle Spinning*) konnten in den entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR Spektren auch nach Kreuzpolarisationsexperimenten aufgrund von geringer Intensität die Signale für die Alkylidinkohlenstoffe Mo≡C jedoch nicht detektiert werden. Im Fall von **MoF6** konnte durch die Aufbringung einer <sup>13</sup>C-markierten Modellstruktur [Ph<sup>13</sup>C≡Mo{OC(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] ein Signal für den Alkylidinkohlenstoff bei einer chemischen Verschiebung von 301 ppm detektiert werden. Da die Modellstruktur durch einen Austausch der Alkylidineinheit des bestehenden Komplexes **MoF6** mit doppelt markiertem Tolan [Ph<sup>13</sup>C≡<sup>13</sup>CPh] hervorgerufen wurde,<sup>[214]</sup> wurde ein ähnliches Markierungsexperiment mit den anderen geträgerten Komplexen **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt. Nach dem Austausch der Alkylidineinheit durch die Reaktion mit Ph<sup>13</sup>C≡<sup>13</sup>CPh ergab die erhöhte Empfindlichkeit des markierten Alkylidins Mo≡<sup>13</sup>C die entsprechenden <sup>13</sup>C MAS NMR Signale bei 284 ppm für **MoF0**/SiO<sub>2-700</sub> und bei 293 ppm für **MoF3**/SiO<sub>2-700</sub>.<sup>[215]</sup> Wie schon bei dem Komplex mit hexafluorierten Liganden **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> liegen die Signale der geträgerten Komplexe etwa 20 ppm weiter im hohen Feld als die entsprechenden Signale der molekularen Katalysatoren **MoFn**, was auf die stärkere Abschirmung durch die Silicaoberfläche zurückzuführen ist.

### 2.3.2 Heterogene Alkinmetathese

Es wurde zunächst die katalytische Aktivität von **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> in der Homometathese von gasförmigem 2-Pentin bei Raumtemperatur (0.25 atm) untersucht. Mit 1.2 mol% des Katalysators **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> konnte das Metathesegleichgewicht in weniger als einer Stunde erreicht werden. Nach Entfernen des gasförmigen 2-Pentins sowie der Metatheseprodukte 2-Butin und 3-Hexin im Hochvakuum, wurde erneut frisches 2-Pentin zum Katalysator gegeben. Erneut konnte die Einstellung des Gleichgewichtes nach weniger als einer Stunde durch gaschromatografische Untersuchungen bestätigt werden. Der neue heterogene Alkinmetathese-Katalysator **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> ist also nicht nur aktiv in der Homomethase von 2-Pentin, es konnte weiterhin keine Deaktivierung des Katalysators während der Reaktion festgestellt werden. Um die katalytische Aktivität weiter zu untersuchen, wurde die Homometathese von 4-Nonin in Lösung angestrebt. Eine Lösung von 4-Nonin in Toluol (0.6 M) wurde mit 0.14 mol% **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> zusammengebracht. Nach zehn Minuten konnte ein Umsatz von TON = 181 zu den Produkten 4-Oktin und 5-Decin bestimmt werden, bevor eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet

wurde. Um die rasche Deaktivierung von **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> zu umgehen, wurde die Metathese von 4-Nonin nach sorgfältiger Reinigung des Substrates wiederholt. Hierfür wurde 4-Nonin über aktiviertes Allox filtriert und schließlich ohne Verwendung eines Lösungsmittels in der Metathese eingesetzt. Mit einer Katalysatorladung von nur 39 ppm konnte bei einer Aktivität von  $\text{TOF}_{5\text{min}} = 2.3 \text{ s}^{-1}$  das Gleichgewicht der Reaktion innerhalb von fünf Stunden erreicht werden.<sup>[214]</sup>

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der neuen heterogenen Katalysatoren **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> sollte nun das anspruchsvollere aromatische Substrat 1-Phenyl-1-propin (**96**) in einer Homometathese umgesetzt werden. Zum Vergleich wurden auch die molekularen Katalysatoren **MoFn** unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. In einer typischen Katalyse wurde das Substrat **96** in Toluol (0.6 M) vorgelegt und MS 5Å wurde hinzugefügt. Der Katalysator **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> wurde als Feststoff hinzugegeben und die katalytische Reaktion gaschromatografisch mit Biphenyl als internem Standard über einen Zeitraum von sechs Stunden untersucht. Es ergibt sich bei einer Einwaage von 10 mg **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> eine Katalysatorladung von 0.05-0.1 mol%. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Homometathese von **96** unter den gleichen Bedingungen auch mit den molekularen Katalysatoren **MoFn** durchgeführt. Die Katalysatorladung ergibt sich hierbei durch Verwendung einer Stammlösung von **MoFn** in Toluol zu 25 ppm. Aus den GC-Daten werden schließlich zur Evaluation der katalytischen Aktivität TOF und TON bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 dargestellt.<sup>[215]</sup>

Es ist zunächst zu erkennen, dass die molekularen Katalysatoren **MoFn** im Vergleich zu den geträgerten Katalysatoren **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> eine deutlich höhere Aktivität in der Homometathese von **96** aufweisen. Es ergibt sich hierbei eine Aktivitätsreihenfolge von **MoF6** > **MoF3** > **MoF0** welche auch schon durch die theoretischen Betrachtungen in Kapitel 2.2.3.1 vorhergesagt wurde. Der Komplex mit hexafluorierten Liganden **MoF6** ist mit einer Aktivität von  $\text{TOF}_{5\text{min}} = 230 \text{ s}^{-1}$  deutlich überlegen. Der Komplex **MoF6** übersteigt die Aktivität von **MoF3**, welcher als zweitbestester Katalysator mit einer  $\text{TOF}_{5\text{min}} = 50 \text{ s}^{-1}$  identifiziert werden konnte, um fast das fünffache. Der unfluorierte Komplex **MoF0** zeigt mit  $\text{TOF}_{5\text{min}} = 10 \text{ s}^{-1}$  die geringste Aktivität, welche nicht ausreichend ist um während der Reaktionszeit das Gleichgewicht der Metathesereaktion zu erreichen. Es kann lediglich ein Umsatz von 29% nach sechs Stunden bestimmt werden. Nichtsdestotrotz zeigt sich somit auch bei einer sehr geringen Katalysatorladung weiterhin der bereits in Kapitel 2.2.3.1 durch theoretische Methoden bestimmte Trend in der Aktivität der molekularen Komplexe **MoFn**.

Tabelle 8: Katalytische Aktivität von **MoFn** und **MoFn/SiO<sub>2-700</sub>** (n = 0, 3, 6) in der Homometathese von **96**; Reaktionsbedingungen: Substrat **96** in Toluol (0.6 M), **MoFn** 25 ppm/**MoFn/SiO<sub>2-700</sub>** 0.05-0.1 mol%, MS 5 Å, 6 Stunden.<sup>[215]</sup>

Katalysator	TOF <sub>5min</sub> [s <sup>-1</sup> ]	TON (% Umsatz) <sup>a</sup>
<b>MoF0</b>	10	11400 (29)
<b>MoF3</b>	50	38000
<b>MoF6</b>	230	116000
<b>MoF0/SiO<sub>2-700</sub></b>	0.08	90 (7)
<b>MoF3/SiO<sub>2-700</sub></b>	0.60	1010
<b>MoF6/SiO<sub>2-700</sub></b>	0.42	1990

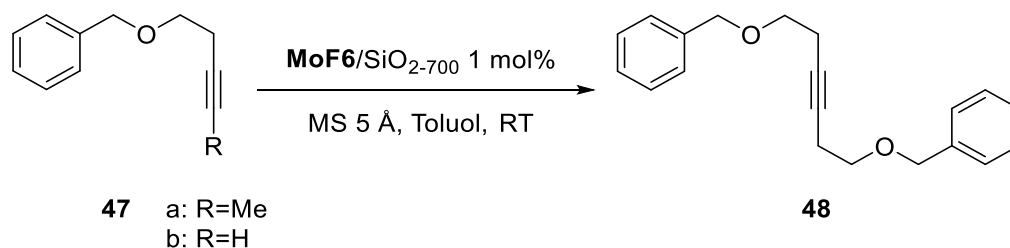
a: Wird während der Reaktion das Gleichgewicht nicht erreicht, so ist der bis dahin erreichte Umsatz in Klammern in % angegeben.

Der Trend in der Aktivitätsreihenfolge der molekularen Katalysatoren **MoFn** ist in gewissen Teilen auch auf die Reihe der geträgerten Komplexe übertragbar. Der unfluorierte Komplex **MoF0/SiO<sub>2-700</sub>** zeigt mit einer Aktivität von TOF<sub>5min</sub> = 0.08 s<sup>-1</sup> auch in der Reihe der heterogenen Katalysatoren die geringste Aktivität. Des Weiteren wird wie beim molekularen **MoF0** das Gleichgewicht der Metathesereaktion nicht erreicht, es wird lediglich ein Umsatz von 7% nach sechs Stunden detektiert. Im Vergleich zu den molekularen Katalysatoren zeigt sich jedoch eine Umkehr der Aktivität bei den Komplexen **MoF3/SiO<sub>2-700</sub>** und **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**. Der Komplex mit trifluorierten Alkoxidliganden initialisiert mit einer Aktivität von TOF<sub>5min</sub> = 0.60 s<sup>-1</sup> die Homometathese von **96** etwas schneller als der Komplex mit hexafluorierten Liganden mit einer Aktivität von TOF<sub>5min</sub> = 0.42 s<sup>-1</sup>. Es ergibt sich für die heterogenen Katalysatoren somit eine Reihenfolge der anfänglichen Aktivität von **MoF3/SiO<sub>2-700</sub>** > **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** > **MoF0/SiO<sub>2-700</sub>**. Bei genauerer Betrachtung der TON ist jedoch zu erkennen, dass **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** eine längere Lebensdauer zu haben scheint. Der Komplex mit hexafluorierten



Liganden erreicht einen Umsatz von  $\text{TON} = 1990$ , während der Komplex mit trifluorierten Liganden lediglich einen Umsatz von  $\text{TON} = 1010$  erreicht. Dies könnte von einer schnelleren Deaktivierung oder auch der Zersetzung von **MoF3**/ $\text{SiO}_{2-700}$  während der Metathesereaktion hervorgerufen werden.<sup>[215]</sup>

Aufgrund der außerordentlich hohen Aktivität des molekularen Katalysators **MoF6** in der Metathese von anspruchsvolleren Substraten, sollte auch der geträgerte Katalysator **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  in der Katalyse dieser Substrate getestet werden. Es wurden hierfür die bereits vorgestellten  $\beta$ -propargylischen Substrate **47a** und **47b** gewählt (Schema 60). Für eine typische Metathesereaktion wurde das jeweilige Substrat (**47a**: 0.5 mmol; **47b**: 0.25 mmol) mit MS 5 Å (**47a**: 500 mg; **47b**: 250 mg) in Toluol (**47a**: 2.5 mL, 0.2 M; **47b**: 12 mL, 21 mM) vorgelegt, bevor der Katalysator **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  (1 mol% Mo) als Feststoff hinzugefügt wurde. Unter Verwendung von einem Äquivalent *n*-Decan als internem Standard wurde der Verlauf der Reaktion mit Hilfe von gaschromatografischer Analyse nach festgesetzten Zeitintervallen untersucht. Die resultierenden Umsatz-Zeit-Kurven sind in Abbildung 45 dargestellt.



Schema 60: Homometathese von **47** (a: R = Me; b: R = H) mit **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  als Katalysator.

Im Vergleich zur Metathese mit dem molekularen System **MoF6**, ist die Initialisierung mit dem heterogenen System **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  deutlich langsamer. Während mit **MoF6** für die Metathese des internen Substrats **47a** bereits nach einer Minute ein Umsatz von 93% beobachtet werden kann,<sup>[74]</sup> so wird mit **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  nur ein Umsatz von 72% in der gleichen Zeit erreicht. Es ergeben sich damit anfängliche Aktivitäten von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.55 \text{ s}^{-1}$  für **MoF6** und  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.20 \text{ s}^{-1}$  für den geträgerten Komplex **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$ . Noch deutlicher wird die langsamere Initialisierung bei der Betrachtung der Homometathese des terminalen Substrats **47b**. Nach einer Minute ist mit dem heterogenen System **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  lediglich ein Umsatz von 23% mit einer Aktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 0.38 \text{ s}^{-1}$  zu beobachten. Demgegenüber wird mit dem homogenen System **MoF6** in der selben Zeit bereits ein Umsatz von 87% detektiert mit

$\text{TOF}_{\text{min}} = 1.45 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[74]</sup> Die Höchstumsätze liegen dahingegen wieder im Bereich des molekularen Katalysators. Für die Homometathese des internen Ethers **47a** wird bereits nach 20 Minuten ein Höchstumsatz von 98% detektiert, während der für die Metathese des terminalen Ethers berechnete Höchstumsatz von 93% nach zwei Stunden erreicht wird. Das molekulare System erreicht den Höchstumsatz von 99% (**47a**) beziehungsweise 90% (**47b**) jeweils bereits nach 10 Minuten. Auch die isolierten Ausbeuten liegen entsprechend der beobachteten Höchstumsätze mit 95% (**47a**) und 79% (**47b**) leicht unter den isolierten Ausbeuten, welche mit **MoF6** realisiert werden konnten (97%, 88%).<sup>[74,214]</sup>

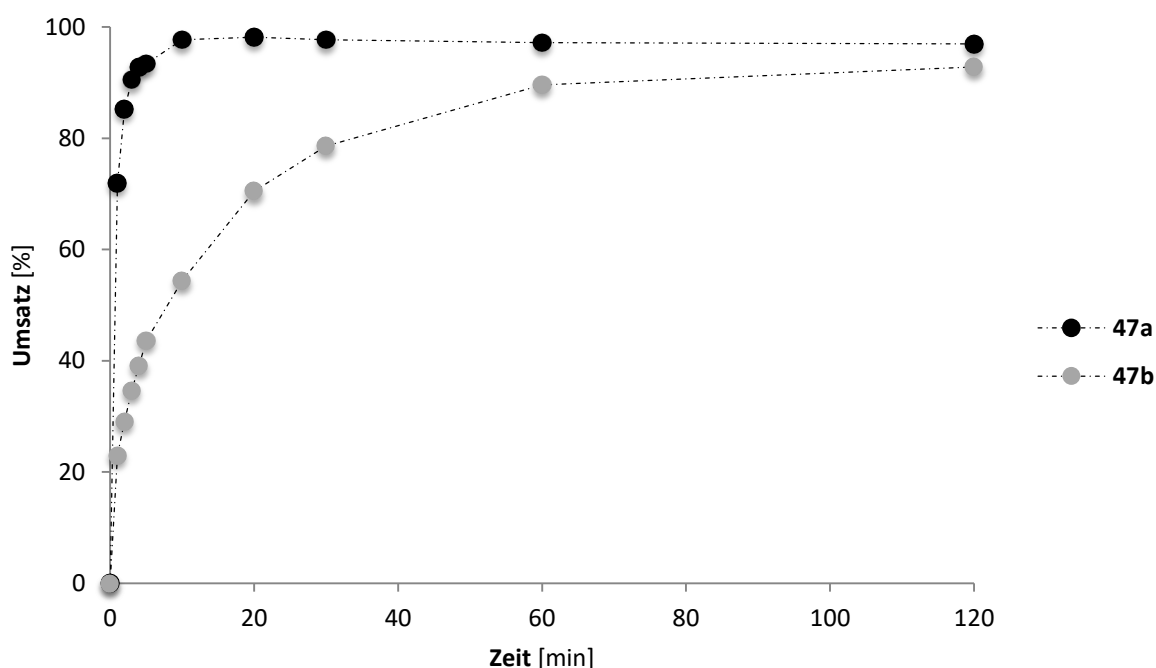


Abbildung 45: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47** mit **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  als Katalysator; Reaktionsbedingungen: **47a** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, Katalysator 1 mol% Mo, MS  $5\text{\AA}$  500 mg, RT; **47b** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, Katalysator 1 mol% Mo, MS  $5\text{\AA}$  250 mg, RT.

Auch die in Kapitel 2.1.3 vorgestellte ACM des terminalen Ethers **47b** mit Trimethylsilylacetylen (**49**) sollte mit **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  als Katalysator untersucht werden. Für die Reaktion wurden das Substrat **47b** (0.25 mmol), der Reaktionspartner **49** (0.25 mmol) und MS  $5\text{\AA}$  (250 mg) in Toluol (12 mL, 21 mM) vorgelegt. Es wurde schließlich der Katalysator **MoF6**/ $\text{SiO}_{2-700}$  (1 mol% Mo) als Feststoff hinzugefügt und die Reaktion unter Verwendung von *n*-Decan (0.25 mmol) als internem Standard gaschromatografisch verfolgt. Das resultierende Umsatz-

Zeit-Diagramm ist in Abbildung 46 dargestellt. Im Vergleich zum molekularen Katalysator ist auch bei der ACM eine langsamere Initialisierung durch den geträgerten Komplex zu beobachten (vgl. Kapitel 2.1.3). Der Höchstumsatz von 98% wird zwischen 20 und 30 Minuten erreicht, die isolierte Ausbeute für **50** beträgt 92%. Bei der gleichen Katalysatorladung von 1 mol% **MoF6** konnte für die Reaktion ein vollständiger Umsatz bereits nach einer Minute detektiert werden. Wie bereits für den homogenen Katalysator **MoF6** beobachtet werden konnte, tritt auch unter Verwendung des heterogenen Katalysators **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** zusätzlich zum Kreuzmetatheseprodukt **50** die Bildung des Homometatheseproduktes **48** auf. Nach drei Minuten ist ein maximaler Anteil des Dimers **48** von 5% zu beobachten. Im Laufe der Reaktion sinkt der Anteil auf 0%, da der Dimer **48** durch die Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**49**) vollständig verbraucht wird.<sup>[214]</sup>

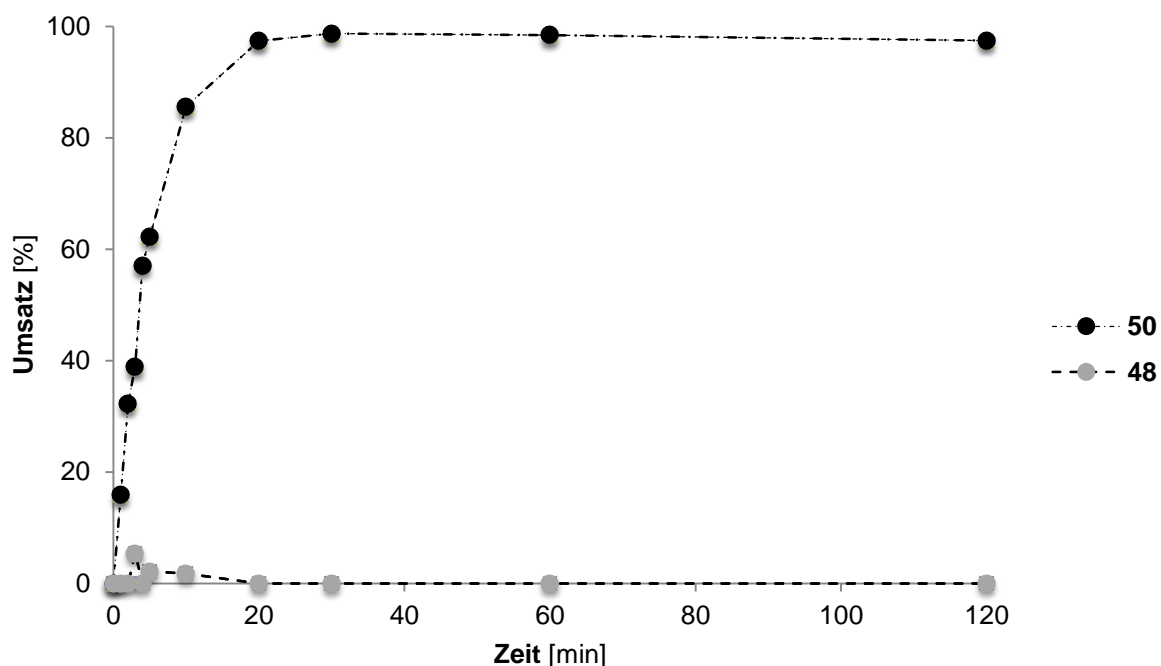


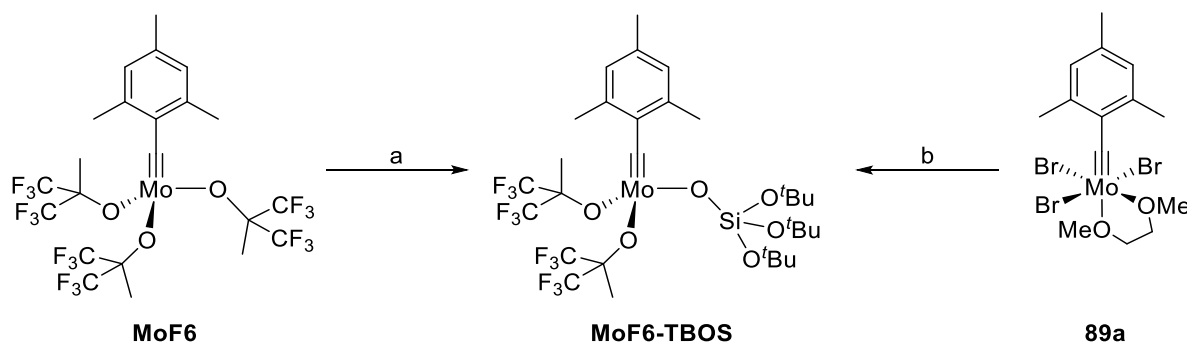
Abbildung 46: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit **49**; Reaktionsbedingungen: **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, **49** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass die auf Silica aufgetragenen und somit heterogenen Katalysatorsysteme **MoFn/SiO<sub>2-700</sub>** eine gute Aktivität in der Homometathese wie auch in der ACM aufweisen. Die verringerte Aktivität im Vergleich zu den molekularen Systemen **MoFn** ist möglicherweise auf die erhöhte Rigidität der geträgerten Komplexe um das zentrale Molybdänatom zurückzuführen. Zusammen mit der hohen Anisotropie des durch den Alkyldin-Kohlenstoff hervorgerufenen Signals im Feststoff <sup>13</sup>C-NMR Spektrum liegt eine Interaktion des

Metallfragments mit der Oberfläche nahe. Die Koordinierung des Alkins sowie die Ausbildung des intermediären MCBDs wird dadurch erschwert, was die beobachtete verringerte Aktivität zur Folge hat. Des Weiteren erschwert sich durch die Rigidität des Organometallfragmentes sowie die Sterik der Oberfläche die Diffusion des Substrates zum katalytisch aktiven Zentrum. Inwieweit der Austausch des Alkoxidliganden gegen die Silicaoberfläche einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes hat, soll im nächsten Kapitel untersucht werden.

### 2.3.3 Entwicklung eines Modellsystems für auf Silica geträgerte Katalysatorsysteme

Um ein besseres Verständnis der auf Silica immobilisierten Katalysatoren zu erhalten, sollte ein molekulares Modellsystem entwickelt werden. Für die Simulation der Oberfläche wurde Tris(*tert*-butoxy)silanolat ( $\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ) als Ligand gewählt. Um den gewünschten Komplex  $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}]$  (**MoF6-TBOS**) zu erhalten, wurde zunächst ein einfacher Ligandenaustausch ausgehend von **MoF6** angestrebt (Schema 61, a). Es wurde zu einer Lösung von  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  in Toluol portionsweise ein Äquivalent **MoF6** als Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei 40 °C gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Filtration und Einengen des Lösungsmittels konnte **MoF6-TBOS** als gelber kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 91% isoliert werden.



Schema 61: Darstellung von **MoF6-TBOS** ausgehend von **MoF6** (links) oder **89a** (rechts); a) 1 eq  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , Toluol, 40 °C, 3 h, 91%; b) 2 eq  $\text{KOC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ , 1 eq  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , Toluol, 40 °C, 3 h, 69%.

Der Ligandenaustausch eines Alkoxids gegen den Silanoliganden kann eindeutig durch NMR-spektroskopische Analyse bestätigt werden. Die Alkylidineinheit ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 306.6 ppm eindeutig zuzuordnen. Durch den weniger elektronenziehenden Silanolatliganden ist das Signal im Vergleich zu **MoF6** leicht ins Hochfeld

verschoben. Demgegenüber steht eine leichte Tieffeldverschiebung im Vergleich zum auf die Oberfläche aufgetragenen **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub>. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum liegt neben den Protonen des aromatischen Rings ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.81 ppm vor, welches durch die Methylgruppen des Alkoxidliganden hervorgerufen wird. Des Weiteren erscheint ein neues Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.39 ppm für die *tert*-Butoxygruppen des Silanoliganden. Beim Vergleich der Integrale ergibt sich ein Ligandenverhältnis von Alkoxid zu Silanolat 2:1. Auch im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum sind beide Liganden deutlich durch ihre chemische Verschiebung zu erkennen. Die Signale des neu in die Koordinationssphäre eingebrachten Silanolatliganden erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 75.1 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butoxidliganden und bei 31.1 ppm für die Methylgruppen. Für den hexafluorierten Alkoxidliganden kann weiterhin das charakteristische Quintet des quartären Kohlenstoffatoms mit einer Kopplungskonstante von <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 84.1 ppm beobachtet werden. Aufgrund der nun vorhandenen C<sub>s</sub>-Symmetrie sind die CF<sub>3</sub>-Gruppen der Alkoxidliganden nicht mehr äquivalent, sodass im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum zwei Quartets mit einer großen Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287 Hz bei 124.0 ppm und 123.9 ppm identifiziert werden können. Eine ähnliche Aufspaltung ist auch im <sup>19</sup>F-NMR Spektrum zu erkennen. Es liegen nun zwei Quartets für die diastereotopen CF<sub>3</sub>-Gruppen bei einer Verschiebung von jeweils -77.1 ppm und -77.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 9 Hz vor. Eine Darstellung der entsprechenden Spektren ist in Abbildung 47 gegeben.

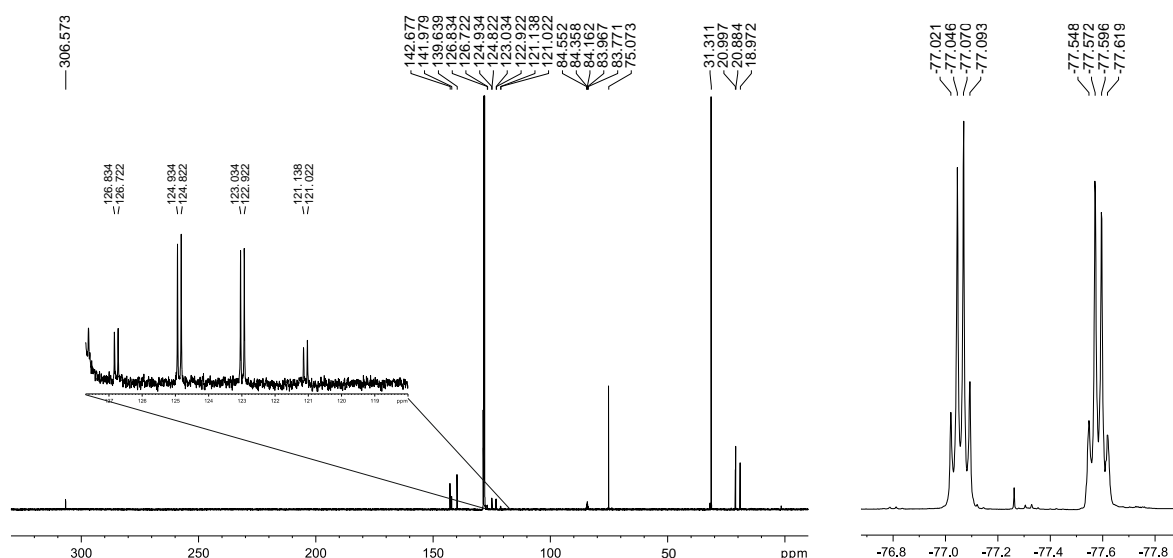


Abbildung 47: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 150.9 MHz, 298 K) und <sup>19</sup>F-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 376.7 MHz, 298 K) von **MoF6-TBOS**; die Vergrößerung zeigt die Aufspaltung der Signale der CF<sub>3</sub>-Gruppen.

Im weiteren Verlauf sollte auch die direkte Synthese von **MoF6-TBOS** ausgehend vom Tribromid **89a** (Schema 61, b) untersucht werden. Es wurde zu einer Lösung von einem Äquivalent  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  und zwei Äquivalenten  $\text{KOC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$  in Toluol portionsweise **89a** als Feststoff hinzugegeben. Die resultierende gelbbraune Suspension wird drei Stunden bei 40 °C gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert und eingeeengt. Nach Kristallisation aus Pentan bei tiefer Temperatur von –40 °C kann das Produkt **MoF6-TBOS** als gelber kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 69% erhalten werden. Die NMR-Spektren des so erhaltenen Komplexes und die des aus einem einfachen Ligandenaustausch ausgehend von **MoF6** gewonnenen **MoF6-TBOS** stimmen überein. Aus einer gesättigten Pentanlösung konnten bei –40 °C schließlich auch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Der neue Komplex mit Silanolat- und Alkoxidliganden kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 48 zu sehen.

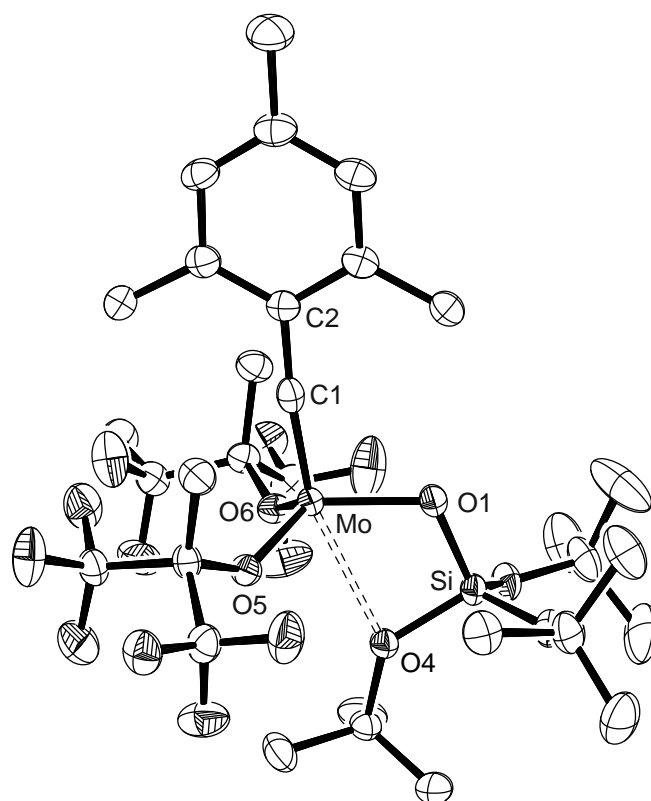


Abbildung 48: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **MoF6-TBOS**, auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo–C1 1.755(2), Mo–O1 1.922(2), Mo–O5 1.908(2), Mo–O6 1.904(2), Mo–O4 2.573(2), C1–C2 1.448(3), Mo–C1–C2 173.5(2).

Wie auch schon bei den in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Komplexen **MoF0** und **MoF3** liegt auch im Komplex **MoF6-TBOS** eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Molybdänzentrum vor. Die  $C_s$ -Symmetrie ist deutlich zu erkennen. Während der in der Ebene des aromatischen Ringes befindliche Silanolatligand vom aromatischen System weg zeigt, erfahren die Alkoxidliganden eine Orientierung in Richtung des Ringes. Die gleiche Orientierung der Liganden konnte auch für die Komplexe mit drei Alkoxidliganden beobachtet werden. Im Falle des neuen Komplexes **MoF6-TBOS** wird diese Orientierung durch einen Kontakt des Molybdäns zu einem Sauerstoff des Silanolatliganden mit einem Abstand  $\text{Mo}\cdots\text{O4}$  von  $2.573(2) \text{ \AA}$  stabilisiert. Der Silanolatligand hat hier also einen chelatisierenden Effekt, was möglicherweise zu einer erhöhten Stabilität von **MoF6-TBOS** im Vergleich zu den anderen Komplexen führen könnte. Die  $\text{Mo}-\text{O1}$  Bindung zum Silanolatliganden ist mit  $1.922(2) \text{ \AA}$  geringfügig länger als die  $\text{Mo}-\text{O}$  Abstände zu den Alkoxidliganden. Die Alkyldineinheit liegt mit einer Bindungslänge  $\text{Mo}-\text{C1}$  von  $1.755(2) \text{ \AA}$  und einem Bindungswinkel  $\text{Mo}-\text{C1}-\text{C2}$  von  $173.5(2)^\circ$  im gleichen Bereich wie bei den anderen zuvor vorgestellten Komplexen.

### 2.3.3.1 Vergleich der katalytischen Aktivität

Für die Modellreaktion des zu **MoF6-TBOS** analogen Ethylidinkomplexes  $[\text{MeC}\equiv\text{Mo}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}]$  mit 2-Butin wurden, wie in Kapitel 2.2.3.1 für die anderen neu vorgestellten Katalysatoren bereits dargestellt, die Energien des Übergangszustandes **TS** und des intermediären MCBDs **IN** mit Hilfe von DFT-Berechnungen durch K. BRANDHORST bestimmt. Die resultierenden Energiewerte sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Zur besseren Übersicht sind auch die berechneten Werte der Modellreaktionen mit **WF3** und **MoF6** dargestellt. Für die bis hierhin aktivsten Katalysatoren **WF3** und **MoF6** konnte die Energie des intermediären MCBDs (**IN**) mit einer Enthalpie von jeweils  $\Delta H_{298} = 1.68 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta H_{298} = 0.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt werden. Auch die Energie für **IN** bei der Modellreaktion mit **MoF6-TBOS** liegt mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298} = 3.24 \text{ kcal mol}^{-1}$  im selben Bereich. Die Enthalpien der weniger aktiven Komplexe **MoF3** und **MoF0** zeigen einen deutlich höheren Energiewert für das Intermediat. Der gleiche Trend ist für den Energiewert des Übergangszustandes (**TS**) zu beobachten. Die Enthalpie für die Reaktion mit **MoF6-TBOS** liegt hier mit  $\Delta H_{298}^\ddagger = 9.88 \text{ kcal mol}^{-1}$  zwischen den berechneten Energiewerten, welche bei den Modellreaktionen mit **WF3** und **MoF6** auftreten. Es liegt also die Vermutung nahe, dass der Komplex **MoF6-TBOS** eine ähnliche katalytische Aktivität aufweisen sollte wie die bereits diskutierten Komplexe **WF3** und **MoF6**.

Tabelle 9: Relative B3LYP Energien und Enthalpien (kcal mol<sup>-1</sup>) für die Modellreaktion ausgewählter Molybdän- und Wolframkatalysatoren mit 2-Butin.

M	Liganden	Übergangszustand <b>TS</b>			Intermediat <b>IN</b>		
		$\Delta E_0^\ddagger$	$\Delta H_{298}^\ddagger$	$\Delta G_{298}^\ddagger$	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
<b>W</b>	OR=OR'=OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )	16.58	16.03	32.70	2.55	1.68	18.31
<b>Mo</b>	OR=OR'=OC(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.18	6.29	24.44	1.42	0.57	18.00
<b>Mo</b>	OR=OC(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OR'=OSi(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	10.87	9.88	26.40	4.19	3.24	20.38

$\Delta E_0$ : Relative Energie bei 0 K;  $\Delta H_{298}$ : Enthalpie bei 298 K;  $\Delta G_{298}$ : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Daten sind relativ zu den Edukten ([MeC≡M(OR)<sub>2</sub>(OR')] und 2-Butin) angegeben.

Um dies zu bestätigen, sollten, wie in Kapitel 2.2.3.2 für die neuen Komplexe **MoF0**, **MoF3** und **WF3** vorgestellt, Tests zur katalytischen Aktivität von **MoF6-TBOS** durchgeführt werden. Im ersten Versuch wurde das Ethersubstrat **47** in einer Homometathese eingesetzt. Hierfür wurde das Substrat (**47a**: 0.5 mmol; **47b**: 0.25 mmol) mit MS 5Å in Toluol (**47a**: 2.5 mL; **47b**: 12 mL) vorgelegt, bevor der Katalysator (1 mol%) als Feststoff hinzugefügt wurde. Mit *n*-Decan (1 Äquivalent) als internem Standard wurde der Reaktionsverlauf nach festgesetzten Intervallen gaschromatografisch untersucht. Die resultierenden Umsatz-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 49 dargestellt. Im Vergleich mit dem bis dahin stärksten Katalysator für die Alkinmetathese **MoF6**, zeigt der Austausch eines Alkoxids gegen einen Silanolatliganden in **MoF6-TBOS** nur geringe Auswirkung auf die Aktivität des Katalysators in der Homometathese von **47**. Auch wenn bei der Reaktion des internen Ethers **47a** eine langsamere Initialisierung zu beobachten ist, wird für beide Reaktionen ein Höchstumsatz von 96% nach einer Stunde (**47a**) beziehungsweise 20 Minuten (**47b**) detektiert. Das Metatheseprodukt **48** kann in einer isolierten Ausbeute von 92% (ausgehend von **47a**) und 93% (ausgehend von **47b**) erhalten werden.



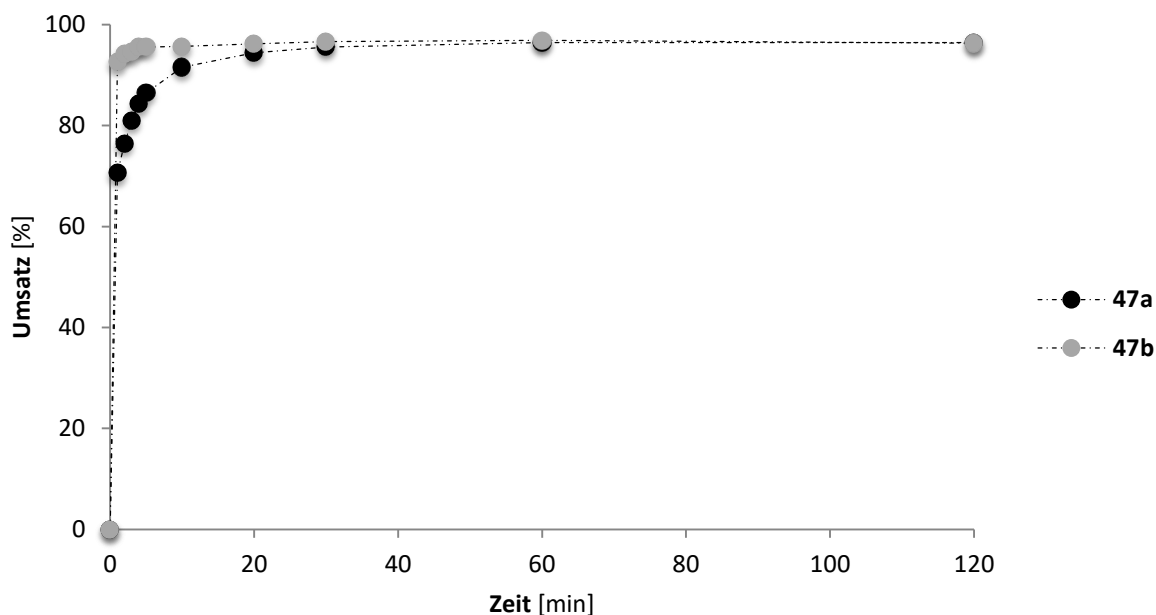


Abbildung 49: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **47a** und **47b**; Reaktionsbedingungen: **47a** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 1 mol%, RT; **47b** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, Katalysator 1 mol%, RT.

Weiterhin wurde die Metathese von 1-Phenyl-1-propin (**96**) durchgeführt. In der bereits in Kapitel 2.2.3.2 beschriebenen Reaktion konnte mit **MoF6-TBOS** (1 mol%) als Katalysator das in Abbildung 50 dargestellte Umsatz-Zeit-Diagramm erhalten werden. Für einen direkten Vergleich ist ebenfalls die mit **MoF6** als Katalysator erhaltene Kurve dargestellt. Es kann eine leicht verringerte Aktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.27 \text{ s}^{-1}$  beobachtet werden. Demgegenüber steht eine Aktivität von  $\text{TOF}_{1\text{min}} = 1.56 \text{ s}^{-1}$  für dieselbe Reaktion mit **MoF6** als Katalysator. Der Höchstumsatz von 97% wird nach 30 Minuten Reaktionszeit erreicht. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde unter Verwendung von **MoF6-TBOS** als Katalysator kann das Homometatheseprodukt Tolan (**39**) in einer isolierten Ausbeute von 90% erhalten werden. Die Homometathese von **96** wurde weiterhin im Rahmen einer Kooperation durch die Arbeitsgruppe um COPÉRET untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 für die Molybdänkomplexe **MoFn** ( $n = 0, 3, 6$ ) beschrieben, wird **96** mit einer geringen Katalysatorladung von 10-25 ppm umgesetzt. Es konnte eine Aktivität von  $\text{TOF}_{5\text{min}} = 190 \text{ s}^{-1}$  beobachtet werden, was der Aktivität von **MoF6** ( $\text{TOF}_{5\text{min}} = 230 \text{ s}^{-1}$ , vgl. Tabelle 8) sehr nahe kommt. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden konnte für **MoF6-TBOS** mit  $\text{TON} = 127000$  ein höherer Umsatz als für die Reaktion mit **MoF6** als Katalysator ( $\text{TON} = 116000$ ) erreicht werden.

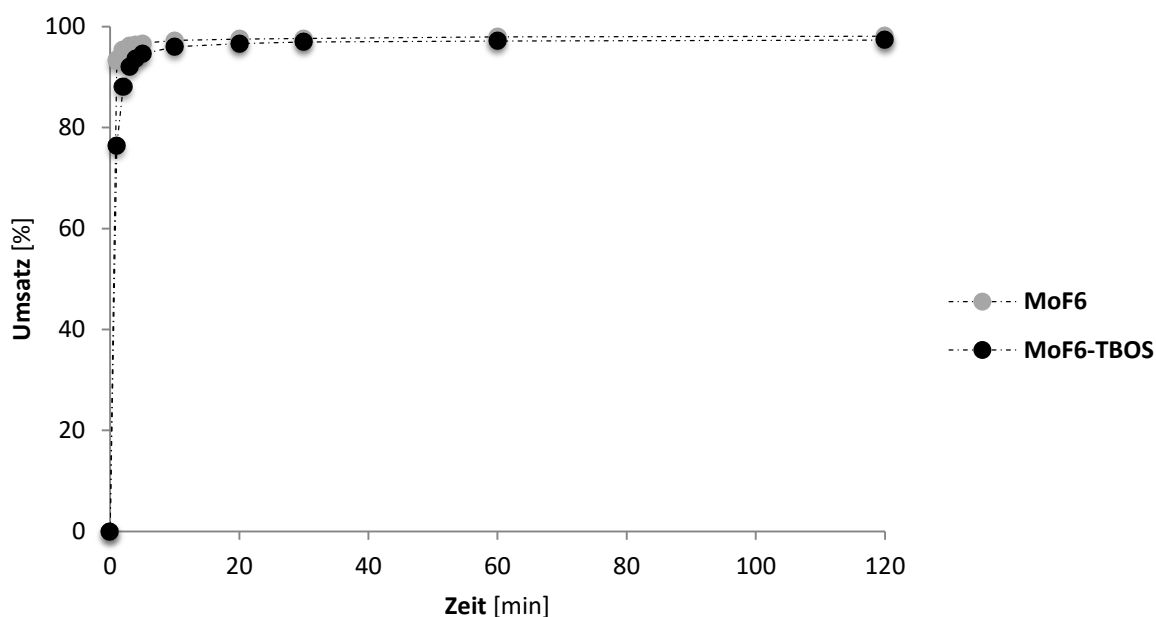
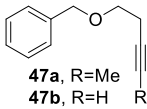
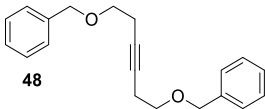
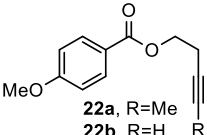
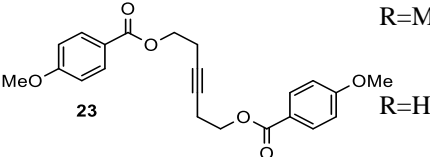
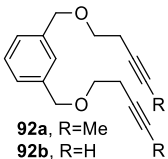
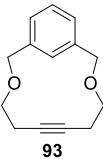
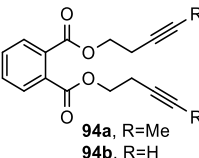
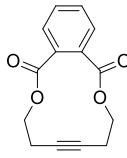


Abbildung 50: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Homometathese von **96**; Reaktionsbedingungen: Katalysator 1 mol%, **96** 0.5 mmol, Toluol 2.5 mL, MS 5Å 500 mg, RT.

Als weitere Substrate zur Untersuchung der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurden die in Kapitel 2.2.3.2 vorgestellten Verbindungen **22** für die Homometathese eines Esters und die Verbindungen **92** und **94** für die RCAM gewählt. Wie schon für das Ethersubstrat **47** konnten für die anderen Substrate ebenfalls hohe Umsätze und Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhalten werden. Eine Übersicht gibt Tabelle 10. Wie auch schon bei der Betrachtung der theoretisch bestimmten Energiewerte (Tabelle 9) dienen die bereits in Kapitel 2.2.3.2 vorgestellten Werte für die Reaktionen mit den Katalysatoren **WF3** und **MoF6** dem besseren Vergleich.

Tabelle 10: Metathese von internen und terminalen Alkinen, Homometathese und RCAM; isolierte Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit.<sup>a</sup>

Substrat	Produkt		Ausbeute [%]		
			MoF6-TBOS	MoF6 <sup>[74]</sup>	WF3
 <b>47a</b> , R=Me <b>47b</b> , R=H	 <b>48</b>	R=Me	92	98	93
		R=H	93	90	94
 <b>22a</b> , R=Me <b>22b</b> , R=H	 <b>23</b>	R=Me	97	95	77
		R=H	92	92	90
 <b>92a</b> , R=Me <b>92b</b> , R=H	 <b>93</b>	R=Me	82	98	96
		R=H	89	96	92
 <b>94a</b> , R=Me <b>94b</b> , R=H	 <b>95</b>	R=Me	83	99	91
		R=H	85	95	- <sup>b</sup>

a: Homometathese: Substrat 0.5 mmol, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 1 mol%, Toluol (R = Me 2.5 mL; R = H 24 mL), 2 h, RT; RCAM: Substrat 0.25 mmol, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 2 mol%, Toluol (R = Me 12 mL; R = H 56 mL), 2 h, RT; b: es konnte auch nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Substrat- und Katalysatorchargen keine Ausbeute bestimmt werden.

Wie auch für das Ethersubstrat **47** können für die anderen Metathesereaktionen hohe Ausbeuten im Bereich der Katalysen mit **WF3** und **MoF6** beobachtet werden. Es bestätigt sich somit die Vermutung nach Betrachtung der theoretisch bestimmten Energiewerte, dass **MoF6-TBOS** eine ebenso hohe katalytische Aktivität in Alkinmetathesereaktionen aufweist wie die zuvor beschriebenen Komplexe **WF3** und **MoF6**. Einzig bei der RCAM der Substrate **92** und **94** wird eine geringfügig kleinere Ausbeute beobachtet. Der leichte Aktivitätsunterschied wird schließlich bei der Beobachtung der ACM des Ethers **47b** mit **49** deutlich. Das bei der Reaktion des Ethers **47b** mit einem Äquivalent **49** aus der gaschromatografischen Analyse erhaltene Umsatz-

Zeit-Diagramm ist in Abbildung 51 dargestellt. Wie auch bei der ACM mit den anderen Katalysatoren in Kapitel 2.1.3 beschrieben, wird zunächst ein hoher Umsatz des Homometatheseproduktes von **47b** beobachtet, bevor vermehrt das gewünschte Kreuzprodukt **50** gebildet wird.

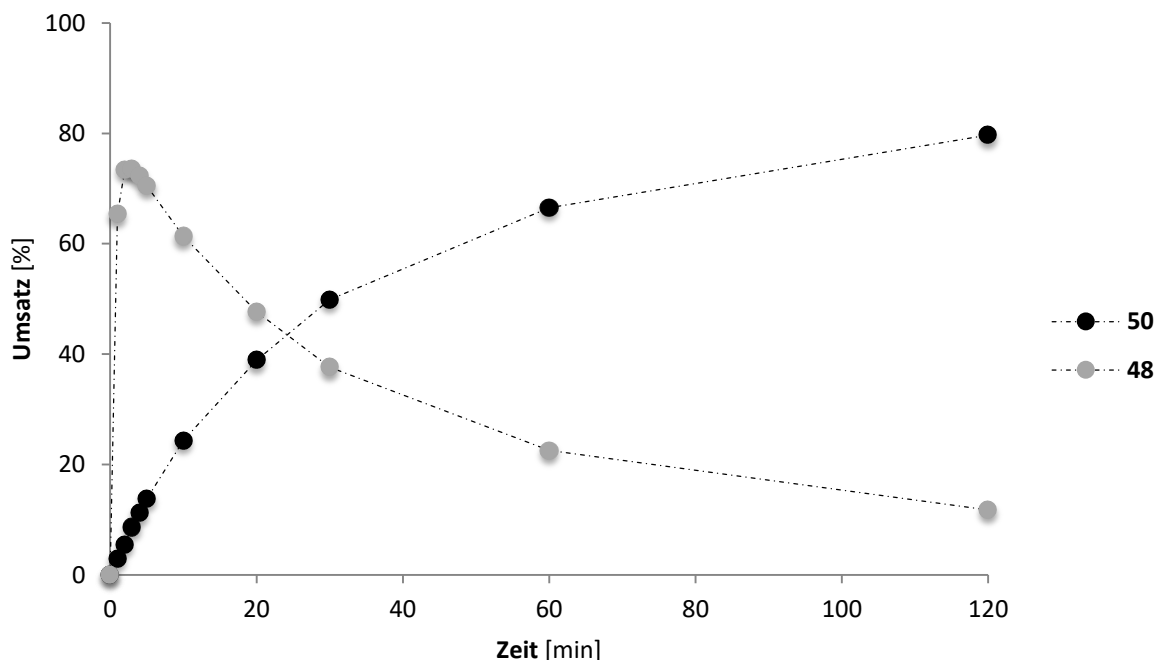


Abbildung 51: Umsatz-Zeit-Diagramm für die ACM von **47b** mit **49**; Reaktionsbedingungen: **MoF6-TBOS** 1 mol%, **47b** 0.25 mmol, **49** 0.25 mmol, Toluol 12 mL, MS 5 Å 250 mg, RT.

Aufgrund der Tatsache, dass in der Molekülstruktur von **MoF6-TBOS** eine zusätzliche Koordination einer *tert*-Butoxidgruppe des Silanotliganden beobachtet werden kann, sollte schlussendlich ein Stabilitätstest mit diesem Katalysator durchgeführt werden. Die zusätzliche Koordination lässt eine erhöhte Stabilität und damit Lebensdauer unter nicht inerten Bedingungen des Komplexes vermuten. Folglich wurde erneut die Homometathese des terminalen Ethers **47b** durchgeführt. Das Substrat (0.25 mmol) wurde mit MS 5 Å (250 mg) in Toluol (12 ml, 21 mM) vorgelegt. Der Katalysator **MoF6-TBOS** (1 mol%) wurde vor der Zugabe eine Stunde unter Normalbedingungen (Anwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit) gelagert. Es konnte bereits nach kurzer Lagerung an Luft beobachtet werden, dass der gelbe Feststoff dunkler wurde, bis er fast schwarz war. Die gaschromatografische Untersuchung der folgenden Reaktion mit *n*-Decan als internem Standard zeigte keine Reaktion des Substrats **47b**. Die zusätzliche Koordination des Silanotliganden an das Molybdänzentrum in **MoF6-TBOS** hat somit keinen Einfluss auf die Stabilität des Komplexes.

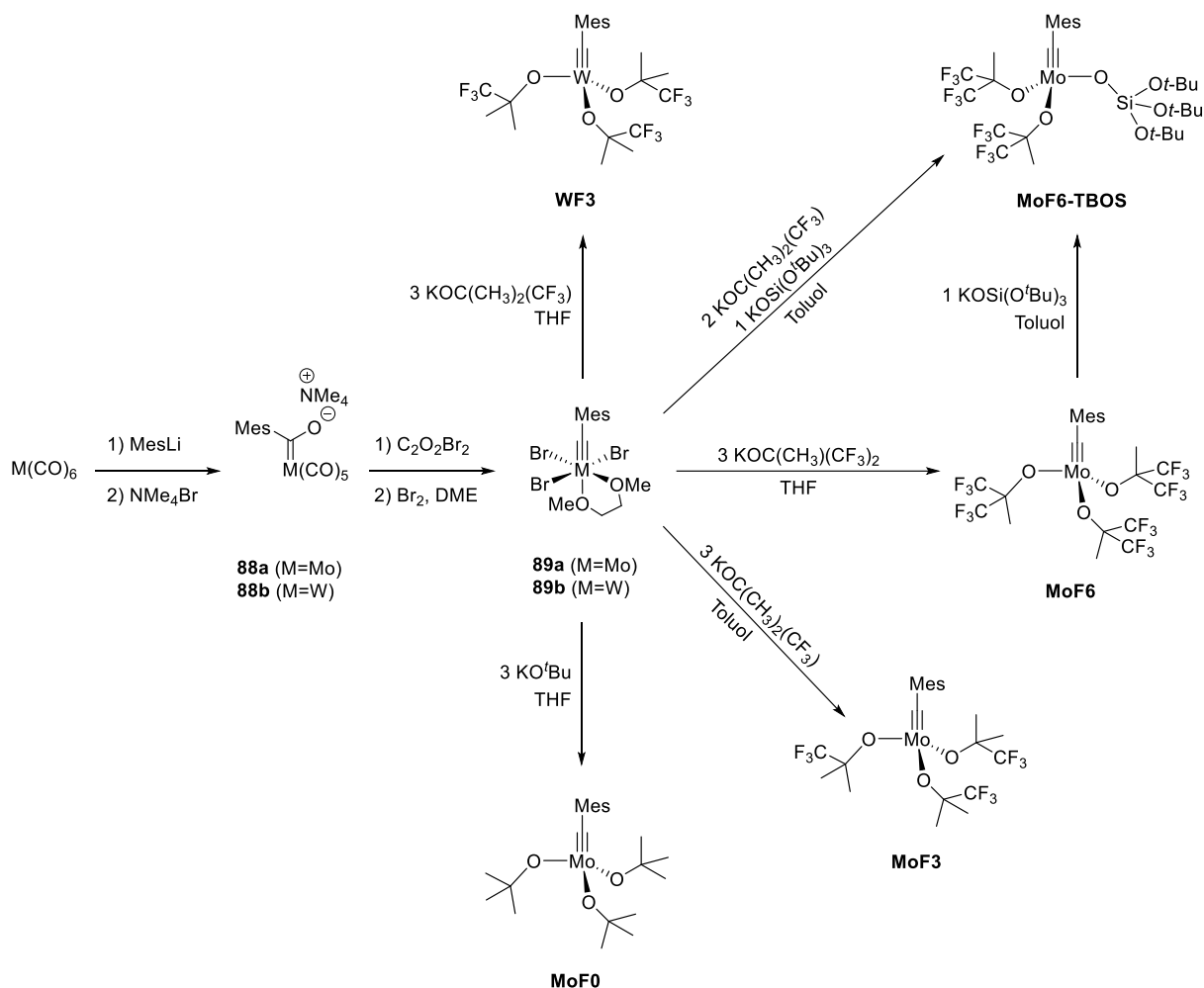
Es kann im Allgemeinen gesagt werden, dass die Einbringung des Silanoliganden in die Ligandensphäre von **MoF6-TBOS** im Vergleich zum sehr aktiven Katalysator **MoF6** einen eher geringen Einfluss hat. Wie bereits durch die theoretischen Betrachtungen zu erwarten war, verläuft die Initialisierung der katalytischen Reaktion mit **MoF6-TBOS** etwas langsamer. Nichtsdestotrotz können nach einer Reaktionszeit von mindestens einer Stunde ähnlich hohe und in manchen Fällen sogar höhere Ausbeuten mit dem Modellkomplex **MoF6-TBOS** erreicht werden. Einzig bei der ACM des terminalen Substrats **47b** mit dem ebenfalls terminalen Koppungspartner Trimethylsilylacetylen **49** wird der elektronische Einfluss des Silanolatliganden auf die katalytische Aktivität deutlich. Es sollte bei der ACM jedoch auch der Einfluss des sterisch anspruchsvollen Silyls berücksichtigt werden. Bei der weiteren Untersuchung des neuen Komplexes **MoF6-TBOS** wäre es sicherlich interessant, auch andere funktionelle Gruppen in einer Alkinmetathesereaktion zu überprüfen und so die möglichen Vorteile des Silanoliganden gegenüber dem symmetrisch mit fluorierten Alkoxiden substituierten Komplex **MoF6** zu erforschen.



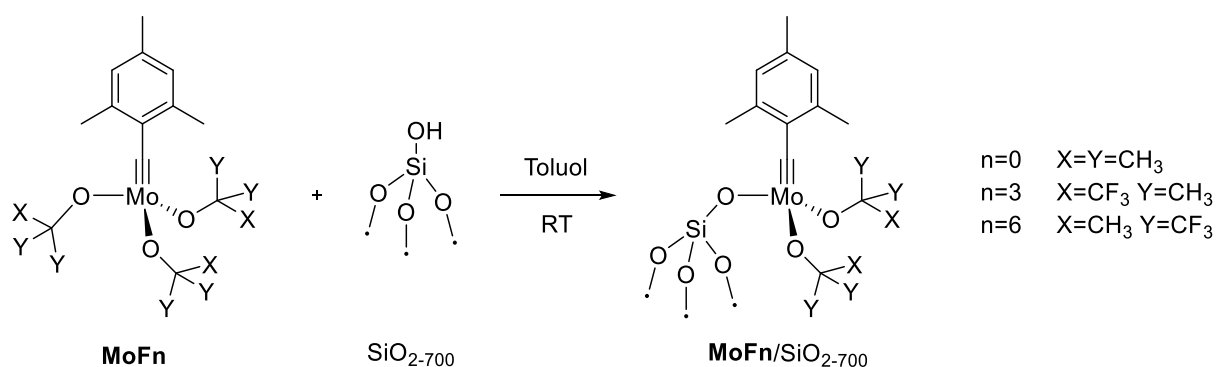
### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zunächst die Toleranz des bereits bekannten Katalysators **MoF6** gegenüber funktionellen Gruppen weiter untersucht werden. Zusätzlich konnte mit der ACM eine neue Reaktionsklasse der terminalen Alkinmetathese erschlossen werden. Weiterhin wurden neue 2,4,6-Trimethylbenzylidinkomplexe **MF<sub>n</sub>** (M = Mo, n = 0, 3; M = W, n = 3) nach der „*low-oxidation-state-route*“ ausgehend von  $M(CO)_6$  (M = Mo, W) erfolgreich synthetisiert und auf ihre Aktivität in der internen und terminalen Alkinmetathese untersucht. Die Molybdänkatalysatoren **MoF<sub>n</sub>** (n = 0, 3, 6) wurden des Weiteren im Rahmen eines Kooperationsprojektes auf einer Silicaoberfläche immobilisiert und anschließend die katalytische Aktivität der nun heterogenen Katalysatorsysteme **MoF<sub>n</sub>/SiO<sub>2-700</sub>** untersucht. In diesem Zusammenhang wurde auch der Modellkomplex **MoF6-TBOS** synthetisiert, um den Einfluss der Silicaoberfläche auf die katalytische Aktivität besser beurteilen zu können (Schema 62 und Schema 63).

Die neuen homoleptischen Komplexe **MoF0**, **MoF3** und **WF3** konnten ausgehend vom entsprechenden Tribromidkomplex **89** in guten Ausbeuten synthetisiert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Durch die Variation des Alkoxidliganden sowie des zentralen Metallatoms sollte der elektronische Einfluss der unterschiedlich stark elektrophilen Komponenten auf die katalytische Aktivität der resultierenden Komplexe untersucht werden. Aufgrund der erfolgreichen Auftragung des bis heute für die TAM aktivsten Katalysators **MoF6** auf eine Silicaoberfläche und der guten katalytischen Aktivität des resultierenden heterogenen Katalysators **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** wurde weiterhin die Synthese des heteroleptischen Komplexes **MoF6-TBOS** angestrebt. Dieser Komplex mit zwei elektronenziehenden hexafluorierten Alkoxidliganden und einem weniger elektronenziehenden Silanoliganden, welcher als Modellstruktur für die Silicaoberfläche gewählt wurde, konnte ebenfalls in hoher Ausbeute synthetisiert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Die Synthese von **MoF6-TBOS** kann entweder in einem Schritt ausgehend von **MoF6** durch einen Ligandenaustausch oder direkt aus dem Tribromidkomplex **89a** durch Salzmetathese erfolgen.



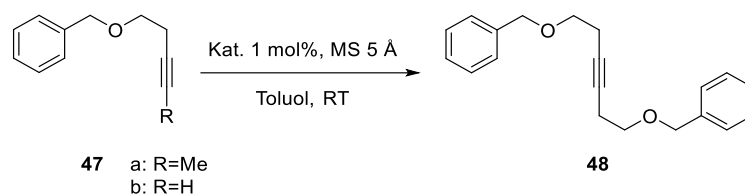
Schema 62: Übersicht der in der vorliegenden Arbeit nach der „low-oxidation-state-route“ synthetisierten (**MoF0**, **MoF3**, **WF3**, **MoF6-TBOS**) und untersuchten (**MoF6**) Komplexe (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).



Schema 63: Synthese der heterogenen Katalysatoren **MoFn/SiO<sub>2-700</sub>** durch Anbindung an eine Silicaoberfläche ( $\text{SiO}_2\text{-700}$ ).



Am Beispiel ausgewählter Substrate sollte die katalytische Aktivität der neuen homogenen Komplexe **MoF0**, **MoF3**, **WF3** und **MoF6-TBOS** sowie des heterogenen Komplexes **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** in Bezug auf die Alkinmetathese untersucht werden. Als zusätzliches Hilfsmittel wurden hier DFT-Berechnungen hinzugezogen. Anhand der berechneten Energiewerte des während der katalytischen Reaktion auftretenden Übergangszustandes und Intermediates (MCBD) kann die katalytische Aktivität des entsprechenden Komplexes gut vorhergesagt werden. Die Berechnungen weisen darauf hin, dass der bereits bekannte Komplex **MoF6** die höchste Aktivität in der katalytischen Metathese zeigen sollte. Da die theoretisch ermittelten Werte sich allerdings auf die Metathese interner Alkine beziehen, war es dennoch notwendig die neuen Komplexe ebenfalls in der Metathese terminaler Alkine einzusetzen. Für die in Schema 64 dargestellte Metathese des Modells substrats **47** (**a**: intern; **b**: terminal; siehe auch Tabelle 11a) sind die resultierenden Katalyseergebnisse in den Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt.



Schema 64: Homometathese des Benzylethers **47** mit den Katalysatoren **MoF0**, **MoF3**, **WF3**, **MoF6-TBOS** und **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**.

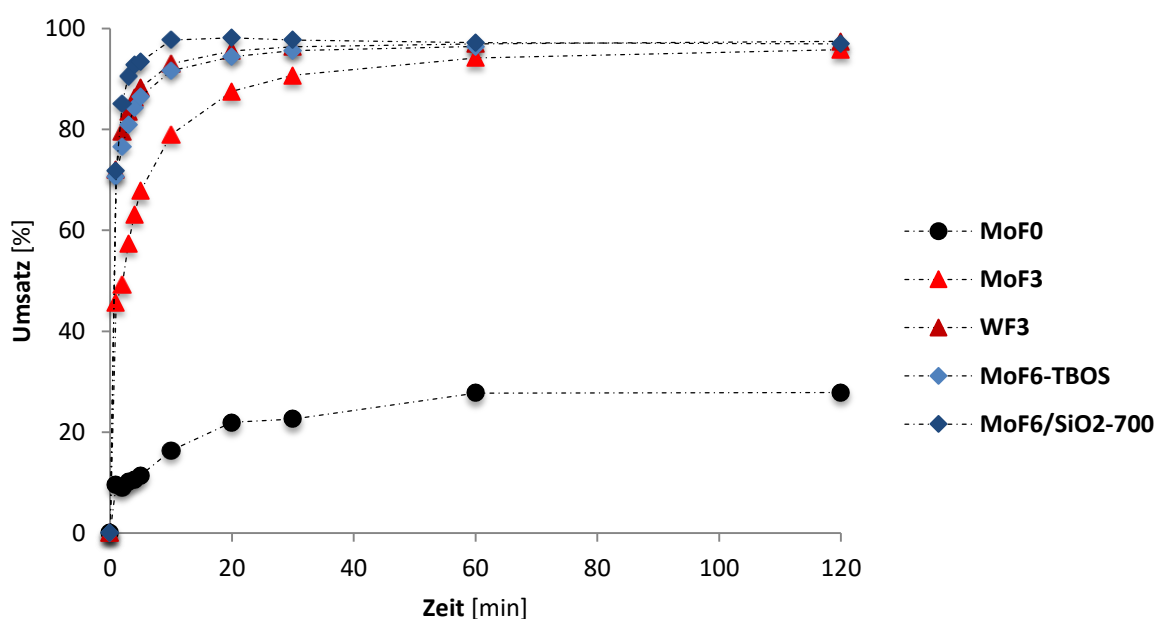


Abbildung 52: Vergleich der katalytischen Aktivität in der Homometathese des internen Ethersubstrats **47a** mit 1 mol% Katalysator.

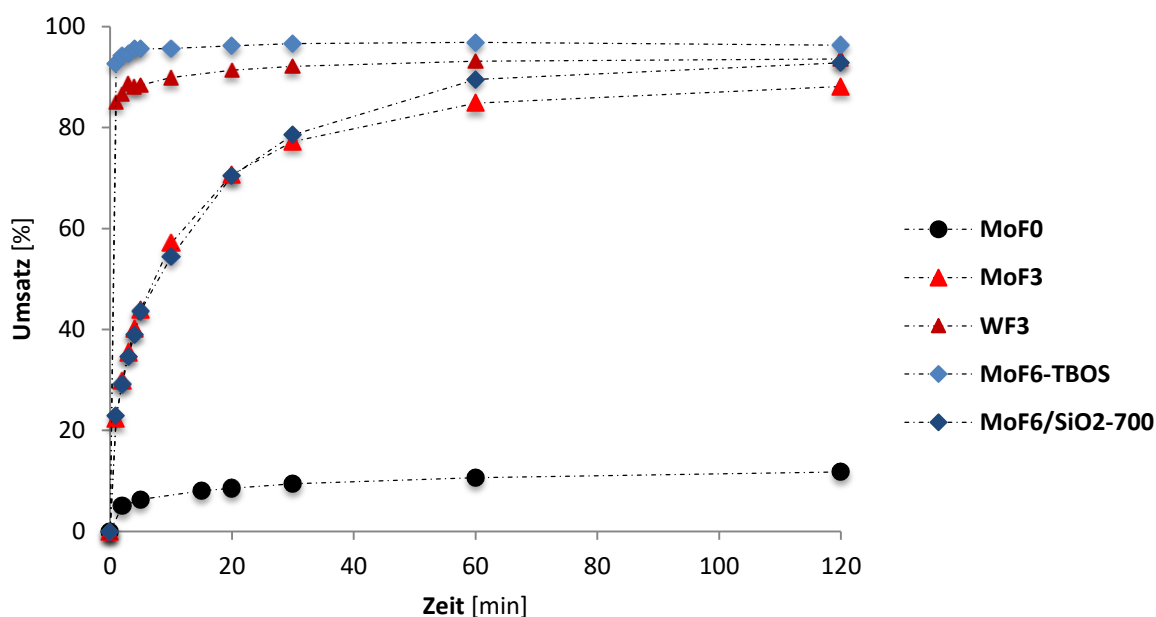


Abbildung 53: Vergleich der katalytischen Aktivität in der Homometathese des terminalen Ethersubstrats **47b** mit 1 mol% Katalysator.

Es konnte so gezeigt werden, dass alle neuen Katalysatoren in der Metathese interner und auch terminaler Alkine aktiv sind. Sogar der am wenigsten elektrophile Komplex **MoF0** zeigt moderate Aktivität in der Metathese des internen Ethers **47a** und nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden kann ein Umsatz von 28% beobachtet werden. Der analoge Wolframkatalysator **4** mit einer Neopentylidingruppe, welcher in den frühen 1980er Jahren durch SCHROCK etabliert wurde,<sup>[38,42]</sup> zeigt eine gute Aktivität bei erhöhter Temperatur von 80 °C.<sup>[38,42,211-213]</sup> Auch für **MoF0** konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C beziehungsweise 60 °C eine Erhöhung der katalytischen Aktivität in der Metathese von **47a** zur Folge hatte. Ferner konnte für die TAM des terminalen Ethers **47b** ein Umsatz von 12% nach zwei Stunden detektiert werden. Auch hier wurde selektiv das Dimer **48** gebildet. Eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C zeigte eine geringfügig höhere Aktivität in Bezug auf die Metathesereaktion, welche jedoch mit einer Temperaturerhöhung auf 60 °C wieder abnahm. Es zeigt sich hier, dass bei der TAM andere Deaktivierungsprozesse und Nebenreaktionen stattfinden, als bei der Metathese interner Alkine. Wie durch die theoretischen Berechnungen zu erwarten war, ist eine Abnahme der katalytischen Aktivität mit verringertem Fluorierungsgrad der Alkoxidliganden zu erkennen. Interessanterweise ist die Aktivität des heterogenen Systems **MoF6/SiO<sub>2</sub>-700** bei der Metathese des internen Ethers **47a** vergleichbar mit der der Modellstruktur **MoF6-TBOS**, welche ebenfalls Hexafluoro-*tert*-butoxid Liganden trägt. Bei der Metathese des terminalen Alkins **47b** dahingegen ist die Aktivität des heterogenen Systems ähnlich der von **MoF3** mit den

analogen trifluorierten Liganden. Der Wolframkomplex **WF3** zeigt wie erwartet eine ähnlich hohe Aktivität wie **MoF6**. Aufgrund der höheren Elektrophilie des Metallzentrums sind die weniger elektronenreichen Trifluoro-*tert*-butoxid Liganden ausreichend, um eine für die Alkinmetathese optimale elektronische Situation am Metallatom herbeizuführen. Zudem konnte mit **WF3** erstmals ein Wolframkatalysator synthetisiert werden, welcher effektiv und selektiv bei Raumtemperatur in geringer Zeit terminale Alkine in einer Metathesereaktion umsetzen kann.

Weiterhin wurde die katalytische Aktivität der homogenen Katalysatoren an Hand des aromatischen Substrats 1-Phenyl-1-propin (**96**) untersucht (Schema 65, siehe auch Tabelle 11a). Die resultierenden Ergebnisse der Umsatzbestimmung sind in Abbildung 54 dargestellt. Erneut stimmen die experimentell bestimmten Ergebnisse gut mit den zuvor durch DFT-Berechnungen bestimmten theoretischen Ergebnissen überein. Der Molybdänkomplex **MoF6** und der Wolframkomplex **WF3** zeigen die höchste katalytische Aktivität, dicht gefolgt vom heteroleptischen Modellsystem **MoF6-TBOS**. Mit der Verringerung des Fluorierungsgrades der Alkoxidliganden ist auch eine Abnahme der katalytischen Aktivität zu beobachten. Nichtsdestotrotz wird am Beispiel des aromatischen Substrats **96** mit dem unfluorierten System **MoF0** im Vergleich zur Metathese des zuvor beschriebenen internen Alkinyldethers **47a** nach zwei Stunden ein deutlich höherer Umsatz von 84% detektiert.



Schema 65: Homometathese des aromatischen Substrates **96** mit den Katalysatoren **MoF0**, **MoF3**, **MoF6**, **WF3** und **MoF6-TBOS**.

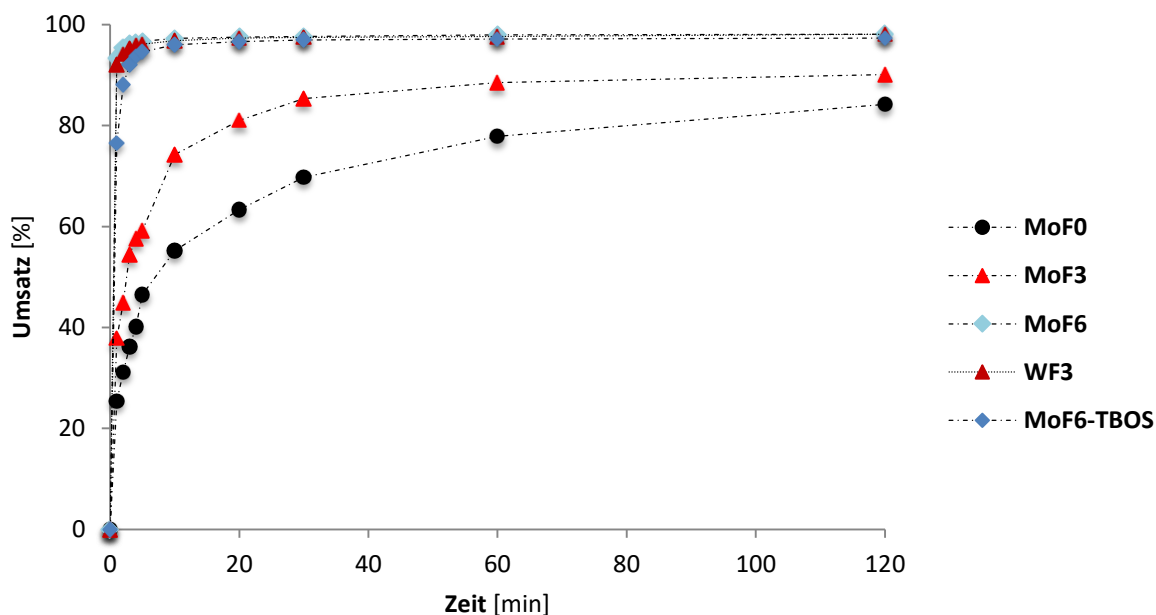
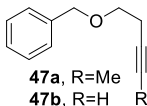
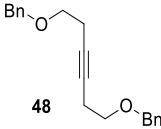
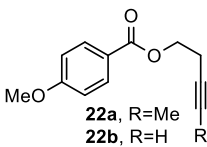
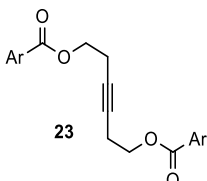
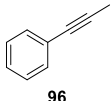
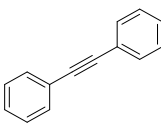


Abbildung 54: Vergleich der katalytischen Aktivität in der Homometathese von 1-Phenyl-1-propin (**96**) mit 1 mol% Katalysator.

Darüber hinaus wurden weitere ausgewählte Substrate in der Alkinmetathese mit homogenen Katalysatoren verwendet. Neben den bereits erwähnten Ethern **47** und dem aromatischen Phenylpropin **96** wurde auch der Benzoessäureester **22** in der Homometathese eingesetzt. Für die RCAM wurden die *meta*-Xylolether **92** und die Phtalsäureester **94** verwendet. Des Weiteren konnte erstmals die ACM mit zwei terminalen Kopplungspartnern durchgeführt werden. Es war möglich, den terminalen Alkinylether **47b** mit Trimethylsilylacetylen (**49**) unter milden Bedingungen mit nur einem Äquivalent **49** zu silylieren. Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung der Substrate mit den Komplexen **MoF0**, **MoF3**, **MoF6-TBOS** und **WF3** sind in den Tabelle 11a und 11b zusammengefasst.

Tabelle 11a: Zusammenfassung der Homometathesen mit den neuen Komplexen **MoF0**, **MoF3**, **WF3** und **MoF6-TBOS** von internen und terminalen Alkinen; isolierte Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit.<sup>a</sup>

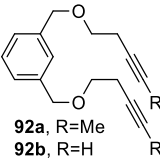
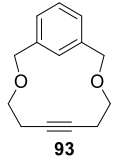
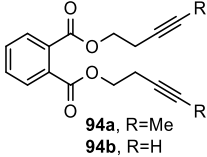
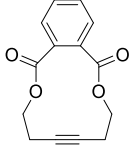
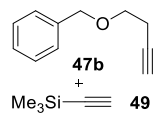
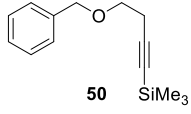
Substrat	Produkt		Ausbeute [%]			
			MoF0	MoF3	MoF6-TBOS	WF3
 47a, R=Me 47b, R=H	 48	R=Me	28 <sup>b</sup>	94	92	93
		R=H	12 <sup>b</sup>	84	93	94
 22a, R=Me 22b, R=H	 23	R=Me	35 <sup>b</sup>	93	97	77
		R=H	8 <sup>b</sup>	53	92	90
 96	 39		84 <sup>b</sup>	84	90	84

a: Homometathese: Substrat 0.5 mmol, MS 5Å 500 mg, Katalysator 1 mol%, Toluol (R = Me 2.5 mL; R = H 24 mL), 2 h, RT; b: GC-Umsätze nach zwei Stunden.

Mit der ACM mit Trimethylsilylacetylen konnte weiterhin erstmals die Kreuzmetathese mit zwei terminalen Alkinen als Kopplungspartner beschrieben werden (siehe Tabelle 11b). Auch für diese katalytische Reaktion wurden die molekularen Komplexe sowie der heterogene Katalysator **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>** verwendet und die katalytische Aktivität mit Hilfe von gaschromatografischer Analyse bestimmt. Die entsprechenden Umsatz-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 55 zusammengefasst. Der Komplex **MoF0** wurde wegen seiner verhältnismäßig geringen Aktivität nicht für die ACM berücksichtigt. Erneut ist festzustellen, dass **MoF6** und **WF3** die höchste katalytische Aktivität zeigen. Der Einfluss des Silanoliganden scheint dahingegen einen großen Einfluss in der Kreuzmetathese von **47b** mit **49** zu haben, da die Aktivität unter Verwendung von **MoF6-TBOS** deutlich sinkt. Vermutlich spielt der große sterische Anspruch des Silanolatliganden eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung des MCBDS mit Beteiligung des ebenfalls sterisch anspruchsvollen Silylalkins **49**. Für den heterogenen Komplex **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**

ist ein solch großer Einfluss nicht erkennbar. Wie zu erwarten war, zeigt **MoF3** die geringste katalytische Aktivität. Die Selektivität dieser Kreuzmetathesereaktion konnte zusätzlich durch die Berechnung der Enthalpien aller Teilreaktionen bestätigt werden. Es zeigte sich hier, dass das Kreuzprodukt thermodynamisch leicht bevorzugt ist, was durch einen kinetischen Effekt der sterisch anspruchsvollen Silylgruppe verstärkt wird.

Tabelle 11b: Zusammenfassung der Metathesen (RCAM und ACM) mit den neuen Komplexen **MoF0**, **MoF3**, **WF3** und **MoF6-TBOS** von internen und terminalen Alkinen; isolierte Ausbeuten nach zwei Stunden Reaktionszeit.<sup>a</sup>

Substrat	Produkt	Ausbeute [%]			
		MoF0	MoF3	MoF6-TBOS	WF3
 <b>92a</b> , R=Me <b>92b</b> , R=H	 <b>93</b>	R=Me 43 <sup>b</sup> R=H 13 <sup>b</sup>	91 85	82 89	96 92
 <b>94a</b> , R=Me <b>94b</b> , R=H	 <b>95</b>	R=Me 45 <sup>b</sup> R=H 11 <sup>b</sup>	92 90	83 85	91 - <sup>c</sup>
 <b>47b</b> <b>49</b>	 <b>50</b>	- <sup>d</sup>	32 <sup>b</sup>	80 <sup>b</sup>	94

a: RCAM: Substrat 0.25 mmol, MS 5 Å 500 mg, Katalysator 2 mol%, Toluol (R = Me 12 mL; R = H 56 mL), 2 h, RT; ACM: **47b** 0.25 mmol, **49** 0.25 mmol, MS 5 Å 250 mg, Katalysator 1 mol%, Toluol 12 mL, 2 h, RT b: GC-Umsätze nach zwei Stunden; c: es konnte auch nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Substrat- und Katalysatorchargen keine Ausbeute bestimmt werden; d: Aufgrund der geringen Aktivität des Katalysators wurde die ACM nicht durchgeführt.

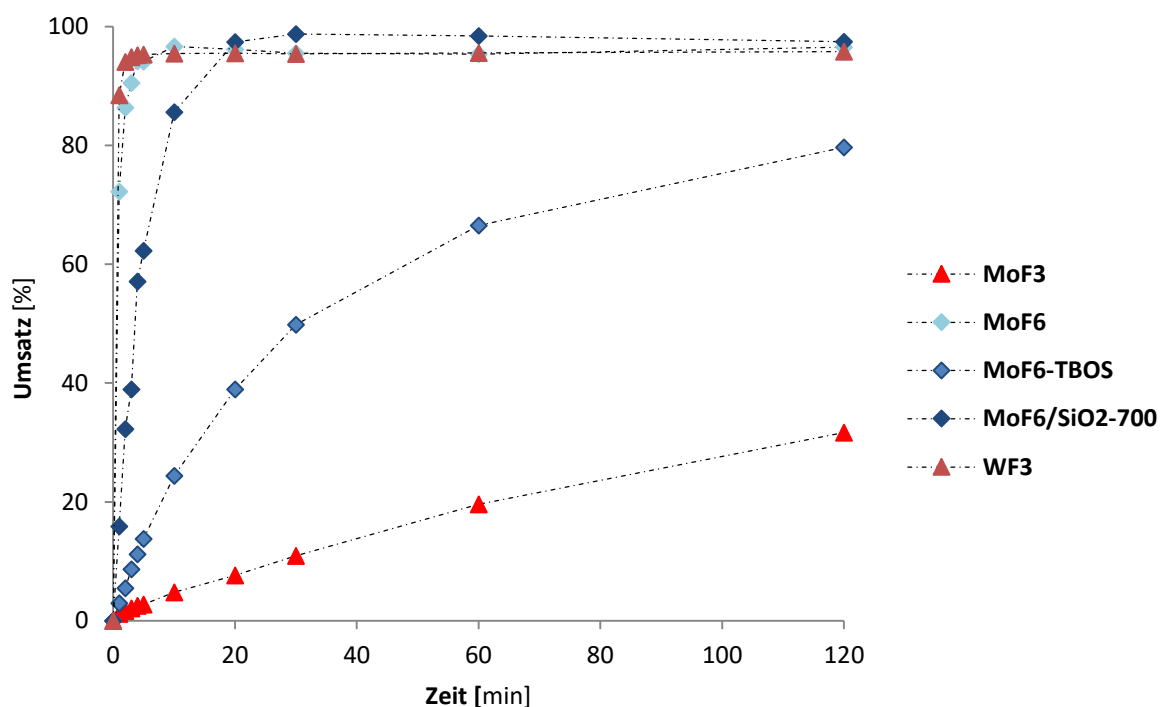


Abbildung 55: ACM von **47b** mit Trimethylsilylacetylen unter Verwendung von 1 mol% Katalysator (**MoF6** 0.5 mol%); dargestellt ist die Bildung des Kreuzproduktes **50**.

Aufgrund des großen Erfolges der Syllierung durch ACM gilt es, diese Reaktionsklasse und ihre Möglichkeiten weiter zu erforschen. In der vorliegenden Arbeit gab es bereits erste Versuche Borate und Stannane durch ACM an eine terminale Dreifachbindung anzuknüpfen, um so einfach und bei milden Bedingungen Reagenzien für mögliche weiterführende Kreuzkuppelungsreaktionen zu erhalten. Ebenso ist die Synthese asymmetrischer  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen von Interesse für die organische Synthesechemie.

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit Professor COPÉRET der ETH Zürich konnten schließlich die Molybdänkomplexe **MoF0**, **MoF3** und **MoF6** auf eine Silicaoberfläche aufgetragen werden. Die resultierenden heterogenen Katalysatorsysteme **MoFn/SiO<sub>2-700</sub>** wurden unter Verwendung sehr geringer Katalysatorbeladung von 0.1-0.5 mol% in der Metathese von **96** getestet. Um einen Vergleich zu den molekularen Katalysatoren zu erhalten, wurde auch mit diesen Komplexen die Metathese von **96** mit einer Katalysatorladung von lediglich 10-25 ppm durchgeführt. Die aus einer Umsatzbestimmung erhaltenen TOF und TON Werte sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die auf Silica geträgerten immobilisierten Komplexe eine deutlich geringere Aktivität aufweisen als ihre molekularen Analoga. Durch die Verwendung des Modellkomplexes **MoF6-TBOS** konnte schließlich gezeigt werden, dass dies

durch sterische Effekte der Oberfläche hervorgerufen wird. Ein starker elektronischer Einfluss des in die Ligandensphäre von **MoF6-TBOS** eingebrachten Silanotliganden konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 12: TOF<sub>5min</sub> (s<sup>-1</sup>) und TON<sup>b</sup> (TOF/TON) für die Homometathese von 1-Phenyl-1-propin (**96**).<sup>a</sup>

	<b>MoF0</b>	<b>MoF3</b>	<b>MoF6</b>	<b>MoF6-TBOS</b>
<b>MoFn</b>	12/11400 (29%)	51/38000	230/116000	190/127000
<b>MoFn/SiO<sub>2-700</sub></b>	0.0887 (7%)	0.6/1010	0.42/1990	—

a: **96** in Toluol (0.6 M), MS 5 Å (5 g), 10-25 ppm **MoFn** beziehungsweise 0.1-0.5 mol% **MoFn/SiO<sub>2-700</sub>**, 27 °C, 6 h; b: wurde das Gleichgewicht nicht erreicht, ist der bis Abbruch der Reaktion erreichte Umsatz in Klammern gegeben.

Aufgrund der guten katalytischen Ergebnisse mit den immobilisierten Katalysatoren wäre es weiterhin sehr interessant zu beobachten, wie sich das Feld der heterogenen Alkinmetathese weiterentwickelt. Durch die Auftragung auf eine Oberfläche ergeben sich zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten, so wäre die Verwendung von Alkinmetathese in großtechnischen Prozessen in Form eines Flowreaktors denkbar. Dank der Heterogenität des immobilisierten Komplexes würde sich zusätzlich die Abtrennung des Katalysators erleichtern, was ebenfalls in den Produktionsschritten von beispielsweise Pharmazeutika eine große Rolle spielt.

Für die Alkinmetathese mit dem sehr effektiven Katalysator **MoF6** sollten weitere Substrate entwickelt und anschließend umgesetzt werden. Es galt hier, die Substratbibliothek für die TAM zu erweitern. Es wurden zunächst einige Pentinylsubstrate synthetisiert. Wie schon für die Butinylsubstrate<sup>[74]</sup> konnte auch mit den Pentinylsystemen **31** und **32** selektiv eine Homometathese mit 1 mol% **MoF6** als Katalysator herbeigeführt werden. Nichtsdestotrotz konnte beobachtet werden, dass die Ausbeuten in Folge von einer erschwerten Aufarbeitung geringfügig kleiner ausfielen als mit den analogen Butinylsubstraten. Weiterhin konnte die Homometathese des geschützten Amids **45** erfolgreich durchgeführt werden. Im Fall des Boc-geschützten Amins **42** konnte mit Hilfe von gaschromatografischer Analyse zwar ein hoher Umsatz des Substrates in einer Metathesereaktion beobachtet werden, jedoch war es leider nicht möglich



das gewünschte Metheseprodukt **43** zu isolieren. Wie es zu erwarten war, konnte mit dem freien Amin **41** und dem freien Amid **44** aufgrund ihrer hohen Koordinationsfähigkeit kein Metatheseprodukt beobachtet werden. Für den Hexinylother **36** konnte ebenso keine Umsetzung in einer Metathesereaktion beobachtet werden. Eine Aufklärung über die Deaktivierungsprozesse steht hier leider weiterhin aus.

Darüber hinaus konnte **MoF6** in Kooperation mit S. HÖTLING und Prof. Dr. S. SCHULZ in der Naturstoffsynthese des Makrolids **84** erfolgreich eingesetzt werden. Die folgende Hydrierung ergab die Verbindung **83**, welche als Pheromon des Getreidekäfers *O. surinamensis* bestätigt werden konnte (Schema 66).<sup>[77]</sup>

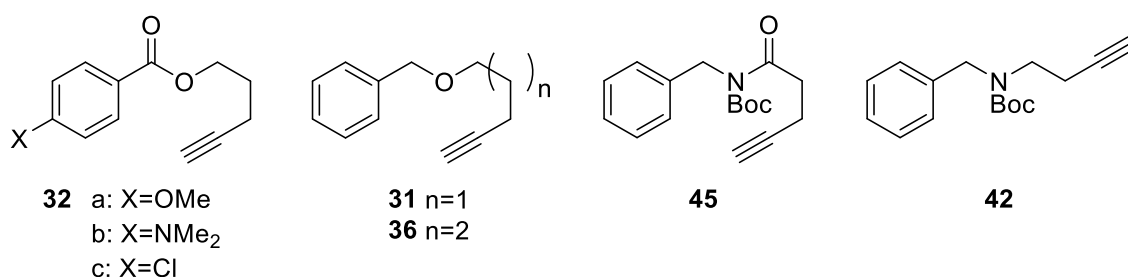
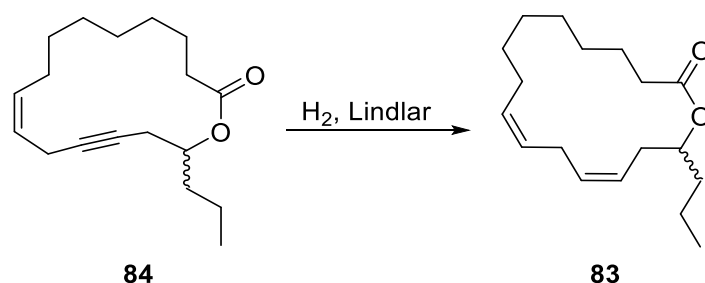


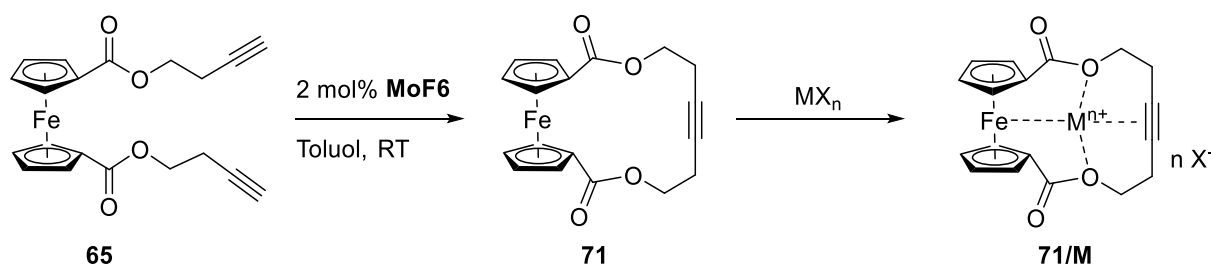
Abbildung 56: Neue Substrate für die TAM mit dem sehr effektiven Katalysator **MoF6**.



Schema 66: Hydrierung des aus einer RCAM mit **MoF6** erhaltenen Makrolids **84** zum Makrolid **83**, ein Pheromon des Getreidekäfers *O. surinamensis*.

Neben diesen organischen Substraten konnte ebenfalls das 1,1'-Dialkylferrocen **65** als ein Substrat für die RCAM erschlossen werden (Schema 67). Die analogen Propargyl- und Pentylnylverbindungen **64** und **66** waren für die Alkinmetathese inaktiv oder ergaben lediglich Produktmischungen des gewünschten monomeren Ringschlussproduktes **74** und dem entsprechenden dimeren Ringschlussprodukt **75**. Mit dem aus der RCAM von **65** erhaltenen Ferrocenophan **71** wurde weiterhin die Komplexierung mit Übergangsmetallen durchgeführt. Leider konnten die angestrebten Komplexe mit einem im macrocyclischen Ring befindlichen Metallion (**71/M**)

nicht eindeutig bewiesen werden. Im Fall von **71/Ag** konnte ein Koordinationspolymer röntgenographisch identifiziert werden.



Schema 67: Darstellung der RCAM von **65** mit **MoF6** zum Ferrocenophan **71** und die anschließend angestrebte Komplexierung von Übergangsmetallkationen ( $MX_n = (MeCN)_4Pd(BF_4)_2$ ;  $Ag(SbF_6)$ ;  $(SMe_2)AuCl$ ).

Allgemeinhin ist zu sagen, dass das Gebiet der Alkinmetathese weiterhin ein großes Forschungspotential birgt. Auch wenn es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, einen effektiveren oder auch stabileren Katalysator als **MoF6** zu entwickeln, so war es dennoch möglich einen genaueren Einblick über den Einfluss der Alkoxidliganden und des zentralen Metallatoms zu erlangen. Neben der Synthese der bereits bei Raumtemperatur in der katalytischen Alkinmetathese aktiven Molybdänkomplexe **MoF0**, **MoF3** und der Modellstruktur **MoF6-TBOS** gelang es mit **WF3** erstmals einen Wolframkatalysator zu etablieren, welcher in der Lage ist terminale und interne Alkine unter milden Bedingungen und mit kurzen Reaktionszeiten erfolgreich und selektiv in einer Alkinmetathesereaktion umzusetzen. Weiterhin konnte mit der ACM und der resultierenden Bildung unsymmetrischer Alkine durch eine Metathesereaktion ein neuer Reaktionstyp stärker erschlossen werden. Es gilt folgend die ACM intensiv zu erforschen, sodass sie in der Synthesechemie weitreichend Anwendung finden kann. Die Verwendung von lediglich 1 mol% Katalysator bei milden Bedingungen und kurzen Reaktionszeiten könnte die Synthese einiger komplexer Moleküle erleichtern. Weiterhin sollte die Einbringung anderer funktioneller Gruppen durch ACM untersucht werden. Neben der in dieser Arbeit eingehend untersuchten Trimethylsilylgruppe sind sicherlich auch andere Silylgruppen interessant. Auch die Verwendung von Boraten und Stannanen sollte weiterhin studiert werden, da dies wichtige Gruppen für mögliche Folgechemie – insbesondere in Hinblick auf C–C Kreuzkupplungsreaktionen – sind. Zusätzlich könnte die Verwendung von Ethinylphosphanen in Hinblick auf neue Ligandensysteme für die Entwicklung metallorganischer Komplexe von Interesse sein. Auch die Verwendung von Nitrilen in einer ACM ist aufgrund der Isolabilität von Nitridokomplexen  $M \equiv N$

und Alkylidinen  $M\equiv CR$  denkbar. Die Nitril-Alkin Kreuzmetathese (NCAM) ist auch nach zahlreichen Versuchen weiterhin nur unter Verwendung von Opferalkinen oder als stöchiometrische Reaktion des verwendeten Alkylidinkomplexes mit dem Nitril möglich.<sup>[216,217]</sup> In einer ACM wäre es gegebenenfalls möglich, aus einem Alkin und einem Nitril – möglicherweise unter Abspaltung von Blausäure – ein unsymmetrisches Alkin zu generieren. Alles in allem birgt das Feld der Alkinmetathese und insbesondere der Metathese terminaler Alkine weiterhin vielfältige Forschungsmöglichkeiten. Zusätzlich ergibt sich durch die erfolgreiche Anbindung der aktiven Katalysatoren **MoFn** an einer Silicaoberfläche großes Potential für fortführende Forschung im Bereich der heterogenen Katalyse und damit verbunden der großtechnischen Anwendung von Metathesereaktionen.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Standard Schlenktechniken (Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit) oder unter Verwendung von einer Glovebox der Firma MBraun GmbH, Modell 200B, durchgeführt. Das für die Argon-Atmosphäre benötigte Argon 4.6 (Linde AG und Westfalen AG) wurde zur Entfernung von Sauerstoff bei 130 °C über einen BTS-Katalysator (BASF) und anschließend zur Entfernung von Feuchtigkeit über Sicapent (Phosphorpentoxid mit Farbindikator, VWR) geleitet. Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden durch eine SPS-Anlage (Solvent Purification System) der Firma MBraun GmbH getrocknet und bis zur Verwendung über Molekularsieb 3-5 Å unter einer Argon-Schutzatmosphäre gelagert. Für die Flash Chromatografie wurde Silica Gel (230-400 mesh) der Firma Merck in Kombination mit HPLC Grade Lösungsmitteln verwendet.

### 4.2 Allgemeines zur Messtechnik

Alle NMR-spektroskopischen Analysen erfolgten in Lösung auf folgenden Messgeräten: Bruker AVII-300 (300 MHz), AVIIHD-300N (300 MHz), Bruker AVII-600 (600 MHz), Bruker DPX-200 (200 MHz) und Bruker DRX-400 (400 MHz). Die Spektren von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen wurden in nach Standardmethoden absolutierten deuterierten Lösungsmitteln der Firma euriso-top, die über Molekularsieb 3-4 Å unter Ar-Schutzatmosphäre gelagert wurden, aufgenommen. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in parts per million (ppm) angegeben. Die Kalibrierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren erfolgt anhand von Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard oder anhand des Lösungsmittelsignals (Benzol- $d_6$  7.16 ppm, 128.06 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  5.32 ppm, 53.84 ppm;  $\text{CDCl}_3$  7.16 ppm, 77.16 ppm). Für die  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren wurde standardmäßig eine externe Kalibrierung auf  $\text{CFCl}_3$  vorgenommen. Kopplungskonstanten ( $J$ ) sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte falls nötig unter Zuhilfenahme von 135-DEPT sowie 2D-NMR Spektren (HSQC, HMBC).

Die Elementaranalysen (quantitative C-, H- und N-Bestimmung) wurden unter Verwendung eines Elementar VarioMICRO (TU Braunschweig) durchgeführt.

Gaschromatografie Messungen (GC) wurden auf einem Hewlett Packard HP 5890 Series II Gerät durchgeführt unter Verwendung einer DB5-HT Säule und anschließender FID-Detektion.

Bei der Standardmethode beträgt die Detektortemperatur 310 °C, die Injektortemperatur beträgt 250 °C. Die Eingangstemperatur auf der Säule von 50 °C wird 3 Minuten gehalten, bevor mit einer Rate von 10 °C pro Minute auf 300 °C erwärmt wird. Die Endtemperatur von 300 °C wird schließlich 5 Minuten gehalten. Für die Eluierung der hochsiedenden Ferocenverbindungen **65** und **71** wurde eine Hochtemperaturmethode verwendet. Die Detektortemperatur beträgt hierbei 360 °C, die Injektortemperatur beträgt 300 °C. Die Eingangstemperatur auf der Säule von 50 °C wird 5 Minuten gehalten, bevor mit einer Rate von 15 °C pro Minute auf 350 °C erwärmt wird. Die Endtemperatur von 350 °C wird schließlich 5 Minuten gehalten. Die Kalibrierung der Umsatzkurven erfolgte an *n*-Decan als internem Standard, ein Kalibrierungsfaktor wird anhand der Integralfächen und Ausgangsmassen des Standards und des Eduktes bestimmt. Die Arbeitsgruppe um den Kooperationspartner COPÉRET verwendete für die Metathese von **96** Biphenyl als internen Standard. Die anschließende Auswertung wurde mit Hilfe des Programms Microsoft Excel ausgeführt. GC-Messungen mit anschließender massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) wurden auf einem Shimadzu GC-2010 Gerät mit einem QP2010SE Detektor aufgenommen. Die Fragmentierung der Moleküle erfolgt mittels Elektronenstoßionisation (EI).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf Oxford Diffraction XCalibur Diffraktometern unter Verwendung einer Oxford Diffraction Enhance Quelle mit monochromer MoK $\alpha$  oder einer Mikroquelle mit fokussierter CuK $\alpha$  (Oxford Diffraction Nova) Strahlung bei tiefen Temperaturen (100-250 K) durchgeführt. Die verwendeten Einkristalle wurden in perfluoriertem Polyether bei Raumtemperatur auf einen Träger (Glasfaser oder menschliches Haar) montiert und direkt in den N<sub>2</sub>-Strom eingebracht. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit SHELXS oder durch intrinsische Phasenbestimmung mit SHELXT und die anisotrope Verfeinerung von F<sup>2</sup> mit SHELXL. Die kristallografischen Daten sind in Kapitel 4.9 aufgeführt. Die Molekülstruktur von **80** wurde auf einem Bruker D8 QUEST bei Bruker in Karlsruhe vermessen. Es wurde eine Mikroquelle mit monochromer MoK $\alpha$  (INCOATEC Microfocus Sealed Tube 3.0) verwendet.

### 4.3 Chemikalien und Ausgangsverbindungen

Alle verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht anders erwähnt, aus dem Chemikalienfachhandel bezogen oder dem Bestand des Arbeitskreises entnommen. Die Synthese der Verbindungen **22**, **47**, **88**, **89**, **92**, **94**,<sup>[131]</sup> **35**,<sup>[132,133]</sup> **40**,<sup>[134]</sup> **41**, **42**,<sup>[135]</sup> **44**,<sup>[138]</sup> **47b-D**,<sup>[141]</sup> und **58**<sup>[147,148]</sup> erfolgte nach bekannten, der Literatur entnommenen Methoden, gegebenenfalls nach Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die Elementaranalysen für die Komplexe **88** und **89** können

ebenfalls der Literatur entnommen werden.<sup>[74]</sup> Die Verbindungen **85** wurden von S. Hötling aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefan Schulz, Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig, und der Komplex **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> vom Arbeitskreis von Prof. Dr. Christophe Copéret, institut für Chemie und Angewandte Biowissenschaften, ETH Zürich, zur Verfügung gestellt.<sup>[77,214]</sup> Das für die katalytische Metathese verwendete Molekularsieb 5 Å wurde vor der Verwendung für mehrere Stunden bei 180 °C im Vakuum getrocknet und anschließend unter inerter Ar-Atmosphäre gelagert.

## 4.4 Abkürzungen

### Allgemeine Abkürzungen

ACM	Alkinkreuzmetathese
ADIMET	Acyclische Diinmetathese-Polymerisation
ADMET	Acyclische Dienmetathese-Polymerisation
APA	1,3-Diaminopropan
<i>aq</i>	aqueous
CM	Kreuzmetathese
Cp	Cyclopentadienyl
Ct	Centroid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMC	Deprotiometallacyclobutadien
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DYCM	Diinkreuzmetathese
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie
HDPE	High Density Polyethylene
KIE	Kinetischer Isotopeneffekt
LDPE	Low Density Polyethylene



MAS NMR	Magic Angle Spinning NMR
MCB	Metallacyclobutan
MCBD	Metallacyclobutadien
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
pin	Pinakol
ppm	parts per million
RCAM	Ringschluss-Alkinmetathese
RCM	Ringschlussmetathese
$R_f$	Retentionsfaktor
ROAMP	Ringöffnende Alkinmetathese-Polymerisation
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
sat.	gesättigt
SOMC	Surface Organometallic Chemistry
TAM	Terminale Alkinmetathese
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Turn-Over Frequency
TON	Turn-Over Number
$t_R$	Retentionszeit

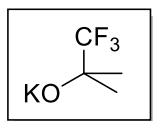
**Abkürzungen zur Beschreibung NMR-spektroskopischer Daten**

$\delta$	Chemische Verschiebung
ppm	parts per million
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qt	Quintett
„qt“	Pseudoquintett
m	Multiplett
$J$	Kopplungskonstante
br	breit

## 4.5 Komplexverbindungen

### 4.5.1 Ligandensynthese

#### KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)



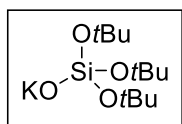
Zu einer Suspension von KH (1.56 g, 39 mmol) in Et<sub>2</sub>O (50 mL) wird HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) (5 g, 39 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei RT gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sodass ein farbloser Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 4.7 g, 84%.

<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 0.98 (q, 6H, <sup>4</sup>J<sub>FH</sub> = 1 Hz, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = -83.3 (s, CF<sub>3</sub>).

#### KOSi(O<sup>*t*</sup>Bu)<sub>3</sub>

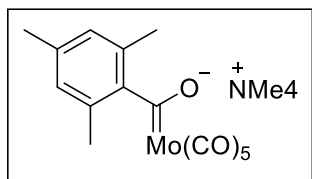


Zu einer Suspension von KH (250 mg, 6.24 mmol) wird langsam eine Lösung von HOSi(O<sup>*t*</sup>Bu)<sub>3</sub> (1.5 g, 5.67 mmol) in THF (12.5 mL) gegeben, die Reaktionsmischung wird 4 h bei RT gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sodass ein farbloser Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1.3 g, 76%.

<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ [ppm] = 1.47 (s, 27H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

## 4.5.2 2,4,6-Trimethylbenzylidin-Verbindungen

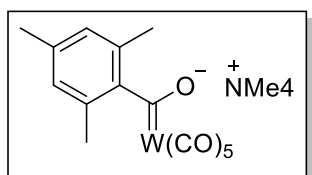
 **$[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{COMes})][\text{NMe}_4]$  (88a)**

Eine Lösung von 2-Brommesitylen (2.26 g, 11 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (48 mL) wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuLi}$  (14 mL, 1.7 M in Pentan) versetzt. Die Suspension wird eine Stunde bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend zu einer auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  vorgekühlten Suspension von  $\text{Mo(CO)}_6$  (3 g, 11 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (36 mL) kanüliert. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand wird in entgastem Wasser (12 mL) aufgenommen, über eine Fritte filtriert und mit entgastem Wasser (6 mL) gewaschen. Anschließend wird das Filtrat langsam mit einer Lösung von  $\text{NMe}_4\text{Br}$  (2.63 g, 17 mmol) in entgastem Wasser (9 mL) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wird abkanüliert und der orangegelbe Feststoff wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Zur Aufreinigung wird der nunmehr gelbe Feststoff zweimal in DCM (5 mL) gelöst und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL) ausgefällt. Das Produkt wird als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Kristalle aus einer gesättigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung bei  $3\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Ausbeute: 3.6 g, 71%.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.65 (m, 2H, *meta-CH*), 3.21 (s, 12H,  $\text{N(CH}_3)_4$ ), 2.20 (s, 3H, *para-CH}\_3*), 2.13 (s, 6H, *ortho-CH}\_3*).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 312.1 (s,  $\text{Mo=CO}$ ), 218.6 (s, *trans* CO), 211.1 (s, *cis* CO), 158.9 (s, *ipso-C*), 133.7 (s, *para-C*), 128.7 (s, CH), 127.4 (s, *ortho-C*), 56.6 (t,  $^1J_{\text{CN}} = 4.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N(CH}_3)_4$ ), 20.9 (s, *para-CH}\_3*), 18.4 (s, *ortho-CH}\_3*).

 **$[(\text{CO})_5\text{W}(\text{COMes})][\text{NMe}_4]$  (88b)**

Eine Lösung von 2-Brommesitylen (1.98 g, 9.95 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 mL) wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuLi}$  (10.5 mL, 1.9M in Pentan) versetzt. Die Suspension wird eine Stunde bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend zu einer auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  vorgekühlten Suspension von  $\text{W(CO)}_6$  (3.5 g, 9.95 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 mL) kanüliert. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT

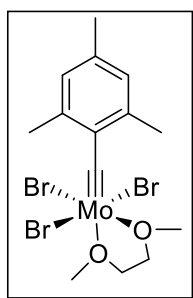
gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand wird in entgastem Wasser (5 mL) aufgenommen, über eine Fritte filtriert und vier Mal mit wenig entgastem Wasser gewaschen. Anschließend wird das Filtrat langsam zu einer Lösung von NMe<sub>4</sub>Br (2.3 g, 14.92 mmol) in entgastem Wasser (4 mL) getropft und die resultierende Suspension 1 h bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird abkanüliert und der orangefarbene Feststoff wird mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Zur Aufreinigung wird der Feststoff zweimal in DCM (7 mL) gelöst und mit Et<sub>2</sub>O (35 mL) ausgefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Kristalle aus einer gesättigten Et<sub>2</sub>O-Lösung bei 3 °C erhalten werden.

Ausbeute: 4.15 g, 76%.

**<sup>1</sup>H NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.64 (m, 2H, *meta*-CH), 2.92 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.19 (s, 3H, *para*-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 352.2 (s, W=CO), 218.4 (s, *trans* CO), 210.6 (s, <sup>1</sup>J<sub>CW</sub> = 128 Hz, *cis* CO), 158.9 (s, *ipso*-C), 133.8 (s, *para*-C), 128.6 (s, CH), 127.6 (s, *ortho*-C), 56.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 4.0 Hz, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 20.9 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 18.6 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>). Aufgrund von geringer Intensität können die Wolfram-Satelliten für *trans* CO und W=CO nicht beobachtet werden.

### **[MesC≡MoBr<sub>3</sub>(dme)] (89a)**



Eine Lösung von **88a** (5.53 g, 12.08 mmol) in DCM (170 mL) wird auf –90 °C gekühlt. Es wird schnell eine auf –90 °C gekühlte Lösung von Oxalylbromid (3.13 g, 14.5 mmol) in DCM (30 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend unter Rühren über einen Zeitraum von 1 h auf –20 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionsmischung erneut auf –90 °C gekühlt wurde, wird die Suspension bei tiefer Temperatur (–80 °C) über Celite filtriert. Das auf –90 °C gekühlte gelbe Filtrat wird mit DME (12.56 mL, 10 eq) und einer kalten (–80 °C) Lösung von Br<sub>2</sub> (1.97 g, 12.32 mmol) in DCM (30 mL) versetzt. Die resultierende braune Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum

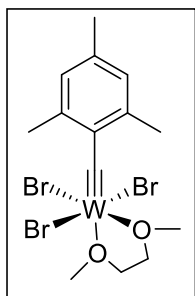
wird der nunmehr orange-braune Feststoff zur Aufreinigung zweimal in DCM (15 mL) gelöst und mit Pentan (75 mL) ausgefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.9 g, 58%.

$^1\text{H NMR}$  (500.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 6.57 (m, 2H, *meta*-CH), 3.51 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.37 (s, 6H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.20-3.09 (br m, 5H,  $\text{CH}_2$ & $\text{CH}_3$ ), 2.98 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (s, 3H, *para*- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 339.5 (s,  $\text{Mo}\equiv\text{C}$ ), 146.2 (s, *ortho*-C), 142.4 (s, *para*-C), 139.1 (s, *ipso*-C), 128.2 (s, CH), 72.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 69.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 53.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 21.1 (s, *para*- $\text{CH}_3$ ), 20.9 (s, *ortho*- $\text{CH}_3$ ).

### [MesC $\equiv$ WBr $_3$ (dme)] (89b)



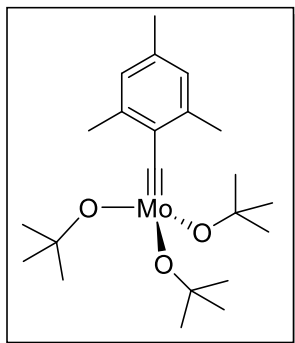
Eine Lösung von **88b** (4 g, 7.34 mmol) in DCM (100 mL) wird auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wird schnell eine auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von Oxalylbromid (1.62 g, 8.8 mmol) in DCM (20 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend unter Rühren über einen Zeitraum von 1 h auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt. Nachdem die Reaktionsmischung erneut auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, wird die Suspension bei tiefer Temperatur ( $-80^\circ\text{C}$ ) über Celite filtriert. Das auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlte gelbe Filtrat wird mit DME (7.6 mL, 10 eq) und einer kalten ( $-80^\circ\text{C}$ ) Lösung von  $\text{Br}_2$  (1.2 g, 7.48 mmol) in DCM (20 mL) versetzt. Die resultierende braune Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orangebraune Rückstand wird zur Aufreinigung dreimal in DCM (10 mL) gelöst und mit Pentan (30 mL) ausgefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als grüner kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.35 g, 50%.

$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 6.92 (m, 2H, *meta*-CH), 3.61 (s, 6H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.44 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.98-2.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.68 (s, 3H, *para*- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 338.3 (s,  $^1J_{\text{CW}} = 219$  Hz,  $\text{W}\equiv\text{C}$ ), 150.4 (s, *ortho-C*), 142.6 (s, *para-C*), 134.8 (s,  $^2J_{\text{CW}} = 37$  Hz, *ipso-C*), 125.8 (s, CH), 78.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 76.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 69.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.5 (s, *para-CH*<sub>3</sub>), 20.0 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>).

**[MesC≡Mo(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] (MoF0)**



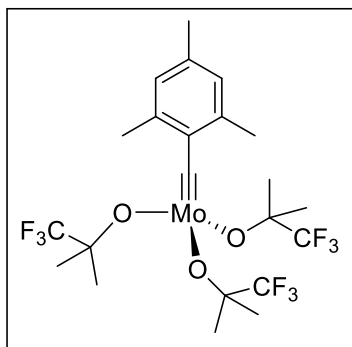
**89a** (400 mg, 0.72 mmol) wird portionsweise zu einer Lösung von KO<sup>t</sup>Bu (242 mg, 2.15 mmol) in THF (8 mL) gegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei erhöhter Temperatur (50 °C) wurde der braune Rückstand mit kleinen Mengen Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über wenig Celite filtriert und eingedunstet. Nach Kristallisation aus Pentan bei −40 °C konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 144 mg, 45%.

$^1\text{H}$  NMR (600.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 6.69 (m, 2H, *meta-CH*), 2.85 (s, 6H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, *para-CH*<sub>3</sub>), 1.46 (s, 27H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 297.4 (s, Mo≡C), 143.5 (s, *ipso-C*), 139.3 (s, *ortho-C*), 136.5 (s, *para-C*), 128.2 (s, *meta-CH*), 78.6 (s, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.3 (s, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.4 (s, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 21.1 (s, *para-CH*<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>MoO<sub>3</sub>: C 59.18, H 8.58; gef. C 58.98, H 8.34.

**[MesC≡Mo{OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub> (MoF3)**

**89a** (200 mg, 0.36 mmol) wird portionsweise zu einer Lösung von KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>) (179 mg, 1.08 mmol) in Toluol (4 mL) gegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braune Rückstand mit kleinen Mengen Pentan und Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über wenig Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O bei -40 °C konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

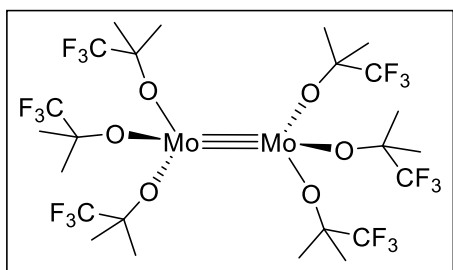
Ausbeute: 68 mg, 53%.

**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta$  [ppm] = 6.57 (m, 2H, *meta*-CH), 2.64 (s, 6H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, *para*-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 18H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (150.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta$  [ppm] = 307.1 (s, Mo≡C), 143.1 (s, *ipso*-C), 140.2 (s, *ortho*-C), 138.9 (s, *para*-C), 128.2 (s, *meta*-CH), 126.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 284 Hz, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)), 81.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 29 Hz, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)), 24.5 (s, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)), 21.1 (s, *para*-CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, *ortho*-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (282.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = -82.7 (s, CF<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>F<sub>9</sub>MoO<sub>3</sub>: C 43.43, H 4.80; gef. C 43.26, H 4.75.



Während der Reaktion zu **MoF3** konnten auch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle des Molybdändimers **90** gewonnen werden. Mit Hilfe der Integrationsmethode konnten NMR Ausbeuten von bis zu 15% für **90** bei der Reaktion von **89a** zu **MoF3** beobachtet werden. Die NMR-Daten entstammen Spektren, welche vom Rohprodukt aus der Reaktion zu **MoF3** aufgenommen wurden.

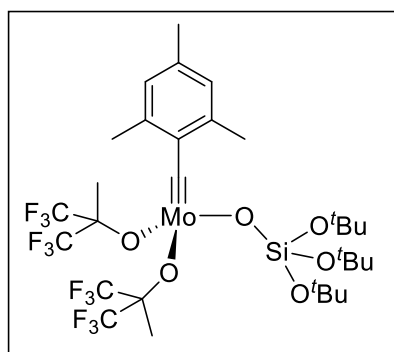
**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 1.38 (s, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 126.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 284$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ), 82.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 29$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ), 24.8 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (282.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -82.6 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**[MesC≡Mo{OC(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}] (MoF6-TBOS)**



Syntheseweg 1: Zu einer Lösung von  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (119 mg, 0.36 mmol) in Toluol (5 mL) wird portionsweise **MoF<sub>6</sub>** (200 mg, 0.36 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 40 °C gerührt. Nach Filtration über wenig Celite und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braune Rückstand mit kleinen Mengen Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Celite filtriert

und eingengt. Nach Kristallisation aus Pentan bei -40 °C konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 202 mg, 91%.

Syntheseweg 2: Zu einer Lösung von  $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (109 mg, 0.36 mmol) und  $\text{KOC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$  (119 mg, 0.72 mmol) in Toluol (7 mL) wird portionsweise **89a** (200 mg, 0.36 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 40 °C gerührt. Nach Filtration über wenig Celite und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braune Rückstand mit kleinen Mengen Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Celite filtriert und eingengt. Nach Kristallisation aus Pentan bei -40 °C konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 211 mg, 69%.

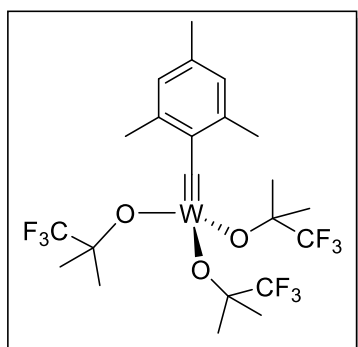
$^1\text{H}$  NMR (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 303 K):  $\delta$  = 6.58 (m, 2H, *meta*-CH), 2.72 (s, 6H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, *para*-CH<sub>3</sub>), 1.81 (brs, 6H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ ), and 1.39 (s, 27H,  $\text{OSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 306.6 (s,  $\text{Mo}\equiv\text{C}$ ), 142.7 (s, *ipso-C*), 141.9 (s, *ortho-C*), 139.6 (s, *para-C*), 128.5 (s, *meta-CH*), 124.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 287$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ ), 123.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 287$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ ), 84.1 (qt,  $^2J_{\text{CF}} = 29$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ ), 75.1 (s,  $\text{OSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), 31.3 (s,  $\text{OSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), 21.0 (s, *ortho-CH*), 20.9 (s, *para-CH*), 18.9 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (376.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):  $\delta$  [ppm] = -77.1 (q, 6F,  $^4J_{\text{CF}} = 9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -77.6 (q, 6F,  $^4J_{\text{CF}} = 9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{F}_{12}\text{MoO}_6\text{Si}$ : C 42.26, H 5.20; gef. C 42.14, H 5.31.

**$[\text{MesC}\equiv\text{W}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)\}_3]$  (WF3)**



**89b** (200 mg, 0.31 mmol) wird portionsweise zu einer Lösung von  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$  (155 mg, 0.93 mmol) in THF (4 mL) gegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei erhöhter Temperatur (50 °C) wurde der braune Rückstand mit kleinen Mengen Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über wenig Celite filtriert und eingeeengt. Nach Kristallisation aus

Pentan bei -40 °C konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 156 mg, 72%.

**$^1\text{H}$  NMR** (600.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 6.78 (m, 2H, *meta-CH*), 2.74 (s, 6H, *ortho-CH*), 2.23 (s, 3H, *para-CH*), 1.41 (s, 18H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  [ppm] = 282.3 (t,  $^1J_{\text{CW}} = 294$  Hz,  $\text{W}\equiv\text{C}$ ), 141.3 (s,  $^2J_{\text{CW}} = 43$  Hz, *ipso-C*), 141.0 (s, *ortho-C*), 137.3 (s, *para-C*), 127.3 (s, *meta-CH*), 126.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 284$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ), 81.2 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 29$  Hz,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ), 23.9 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$ ), 20.4 (s, *para-CH*), 20.3 (s, *ortho-CH*).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (282.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = -82.8 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_9\text{WO}_3$ : C 37.95, H 4.20; gef. C 37.87, H 4.23.

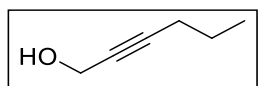
**Allgemeine Vorschrift für die Synthese von MoFn/SiO<sub>2-700</sub>**<sup>[214,215]</sup>

Eine Lösung von **MoFn** (0.065 mmol) in Benzol (5 mL) wird zum thermisch behandelten Silica SiO<sub>2-700</sub> (250 mg, 0.065 mmol Oberflächen-OH) gegeben und vorsichtig für drei Stunden gerührt. Das SiO<sub>2-700</sub> färbt sich hierbei von weiß zu gelb. Nach drei Stunden wird die Suspension gefiltert und der Feststoff mit kleinen Portionen Benzol gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Die so erhaltene Verbindung **MoFn**/SiO<sub>2-700</sub> wird im Vakuum getrocknet, bis durch IR-spektroskopische Analyse kein Benzol mehr detektierbar ist. Durch Elementaranalyse können Beladungen des Silica von 0.24 mmol Mo g<sup>-1</sup> für **MoF0**/SiO<sub>2-700</sub>, 0.18 mmol Mo g<sup>-1</sup> für **MoF3**/SiO<sub>2-700</sub> und 0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup> für **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> bestimmt werden. Die weitere Analyse beinhaltet <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie (MAS NMR, CP MAS NMR) sowie XANES-Spektroskopie.

## 4.6 Substratsynthese

### 4.6.1 Organische Verbindungen

#### 2-Hexin-1-ol

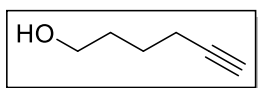


Eine Lösung von 1-Pentin (5 g, 73.4 mmol) in THF (56 mL) wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, bevor  $n\text{BuLi}$  (32.3 mL, 2.5 M in Hexan) langsam hinzugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt, bevor erneut bei tiefer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *para*-Formaldehyd (2.4 g, 80.7 mmol) als Feststoff hinzugefügt wird. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 18 h wird die blassgelbe Suspension mit sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq) versetzt und die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organischen Phasen werden mit sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Hexan/EtOAc 2:1,  $R_f = 0.56$  Hexan/EtOAc 1:1) wird das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[218]</sup>

Ausbeute: 6.7 g, 93%.

$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.25 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HOCH}_2$ ), 2.19 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$  2H,  $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ), 1.62-1.45 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  & OH), 0.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

#### 5-Hexin-1-ol (35)



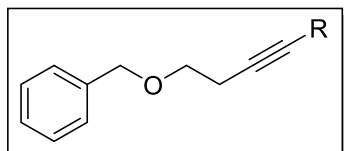
Unter Schutzgas (Argon) wird KH (2.45 g, 61 mmol) in 1,3-Diaminopropan (APA, 17 mL) bei tiefer Temperatur von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Gasentwicklung suspendiert. Nach 1 h wird 2-Hexin-1-ol (1.5 g, 15.3 mmol) in APA (3 mL) hinzugegeben. Die Suspension färbt sich sofort dunkelbraun und weitere starke Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach 2 Stunden wird vorsichtig Wasser (170 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 1 M  $\text{HCl}$  (aq), sat.  $\text{NaHCO}_3$  (aq) und sat.  $\text{NaCl}$  (aq) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Hexan/EtOAc 1:1,  $R_f = 0.50$  Hexan/EtOAc 1:9) wird das Produkt als blassgelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.17 g, 78%.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 3.71-3.66 (br m, 2H,  $\text{HOCH}_2$ ), 2.24 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.96 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.75-1.57 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

### Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Benzylethern

Der Alkohol (25.5 mmol, 1 eq) wird langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von NaH (1.2 eq) in THF (30 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird eine Mischung von Benzylbromid (1 eq) und NaI (1.2 eq) in THF (60 mL) hinzugefügt und die resultierende Suspension über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq) und Wasser versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, sodass das Rohprodukt als blass gelbes Öl erhalten wird. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Hexan/EtOAc) wird das jeweilige Produkt als farbloses bis blassgelbes Öl erhalten.

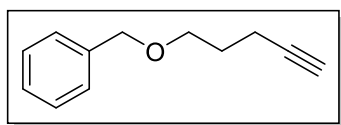


$\text{R}=\text{Me}^{[131]}$  (**47a**) Ausbeute 73%;  $R_f = 0.43$  (Hexan/EtOAc 9:1), Säule 20:1,  $t_R = 12.3$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.27 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.55 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.55 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.45 (tq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.76 (t,  $^5J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

$\text{R}=\text{H}^{[131]}$  (**47b**) Ausbeute 98%;  $R_f = 0.41$  (Hexan/EtOAc 9:1), Säule 30:1,  $t_R = 9.9$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.26 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.57 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.61 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.51 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.00 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

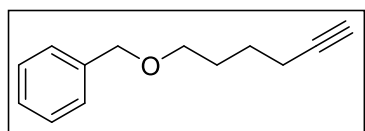


**(31)** Ausbeute 86%;  $R_f = 0.41$  (Hexan/EtOAc 9:1), Säule 50:1,  $t_R = 11.1$  min.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[219]</sup>

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.27 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.52 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.58 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.33 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.94 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.88-1.79 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 138.6 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.7 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 84.1 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 73.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 68.8 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 68.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 28.8 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.4 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

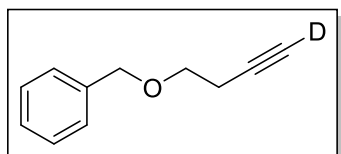


**(36)** Ausbeute 63%;  $R_f = 0.35$  (Hexan/EtOAc 15:1), Säule 50:1,  $t_R = 12.6$  min.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[220]</sup>

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.28 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.51 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.50 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.22 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.95 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.79-1.59 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

#### **4-D-Benzyl-oxy-3-butin-1-ol (47b-D)**



**47b** (500 mg, 3.12 mmol) wird in THF (3 mL) vorgelegt. Es werden  $\text{D}_2\text{O}$  (3 mL) und  $\text{NEt}_3$  (695 mg, 6.86 mmol) hinzugegeben. Nach 16 h wird die Reaktionsmischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl Lösung (aq) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer kann das Produkt als farblose Flüssigkeit gewonnen werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[141]</sup>

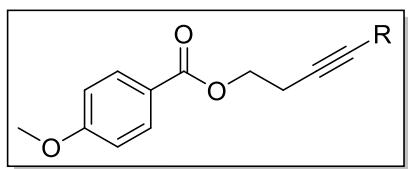
Ausbeute: 496 mg, 99% (92% D);  $t_R = 9.7$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.28 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.57 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.61 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$ ), 2.51 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$ ), 1.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 0.07 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 138.2 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.6 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.8 (s, 3  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 77.4 (s,  $\text{C}\equiv\text{CD}$ ), 73.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 68.3 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 20.0 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$ ); Aufgrund von geringer Intensität wird das Signal für  $\text{C}\equiv\text{CD}$  nicht detektiert.

### Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *para*-substituierten Benzoessäureestern

Zu einer Lösung des Alkohols (26.4 mmol, 1 eq) in DCM (144 mL) werden  $\text{NEt}_3$  (1.1 eq) und DMAP (0.08 eq) gegeben. Bei 0 °C wird das jeweilige Benzoylchlorid (1 eq) hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Die Reaktion wird mit Wasser gequench und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt eine säulenchromatografische Aufreinigung.

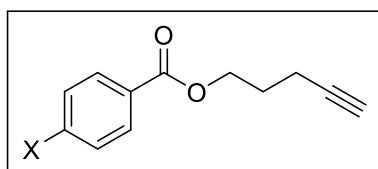


$\text{R}=\text{Me}^{[131]}$  (**22a**), farbloser Feststoff, Ausbeute 97%; Säule Hexan/EtOAc 10:1,  $t_{\text{R}} = 16.9$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.98 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.88 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.31 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.81 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.55 (tq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 1.75 (t,  $^5J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 3H,  $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ).

$\text{R}=\text{H}^{[131]}$  (**22b**), farbloser Feststoff, Ausbeute 90%, Säule Hexan/EtOAc 10:1,  $t_{\text{R}} = 14.9$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.00 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.39 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.65 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.02 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).



X = OMe (**32a**) farbloses Öl, Ausbeute 67%, Säule Hexan/EtOAc 20:1,  $t_R$  = 16.1 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.99 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.39 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.38 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.05-1.92 (m, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  &  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 166.3 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 163.5 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_3$ ), 131.7 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.8 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}=\text{O}$ ), 113.7 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 83.3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 69.1 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 55.5 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 27.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.5 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ : C 71.54, H 6.47; gef: C 70.10 H 6.38.

X =  $\text{NMe}_2$  (**32b**) blass ockerfarbener Feststoff, Ausbeute 72%, Säule Hexan/EtOAc 2:1,  $t_R$  = 16.7 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.90 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.63 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.36 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.03 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.37 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.05-1.90 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.98 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 167.0 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 153.4 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 131.4 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 117.1 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}=\text{O}$ ), 110.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 83.5 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 69.0 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 62.7 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 40.1 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.5 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ : C 72.70, H 7.41; N 6.06; gef: C 71.40 H 7.36 N 5.77.

X = Cl (**32c**), farbloses Öl, Ausbeute 97%, Säule Hexan/EtOAc 30:1,  $t_R$  = 14.7 min. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[221]</sup>

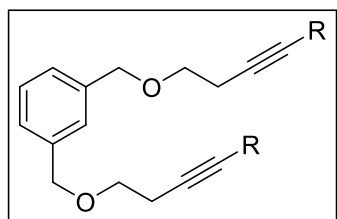
**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.97 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.41 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.43 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.38 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.8 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.07-1.93 (m, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  &  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 165.8 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 139.5 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}$ ), 131.1 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}=\text{O}$ ), 128.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 83.0 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 69.3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 63.9 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 27.7 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.5 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ : C 64.73, H 4.98; gef. C 62.45, H 4.91.

### Allgemeine Vorschrift für die Synthese der *m*-Xylylenether



Zu einer Suspension von NaH (3 eq) in THF (80 mL) wird bei 0 °C der entsprechende Alkohol (33 mmol, 2.8 eq) getropft und die resultierende Suspension wird 2 h bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wird, weiterhin bei 0 °C, eine Suspension von *m*-Xylylendibromid (1 eq) und NaI (1.5 eq) in THF (60 mL) hinzugefügt.

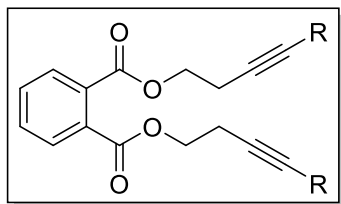
Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung (aq) und die wässrige Phase wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung (Hexan/ $\text{EtOAc}$  10:1), sodass das jeweilige Produkt als farbloses Öl erhalten werden kann.

$\text{R}=\text{Me}^{[131]}$  (**92a**) Ausbeute 80%;  $R_f$  = 0.38 (Hexan/ $\text{EtOAc}$  4:1),  $t_R$  = 20.5 min.

$^1\text{H}$  NMR (300.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.25 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.55 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.55 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.51 (tq,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.78 (t,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ).

$\text{R}=\text{H}^{[131]}$  (**92b**) Ausbeute 84%;  $R_f$  = 0.30 /Hexan/ $\text{EtOAc}$  4:1),  $t_R$  = 17.1 min.

$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.26 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.57 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ), 3.60 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 4H,  $\text{BnOCH}_2$ ), 2.51 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.99 (t,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Phtalsäureester**

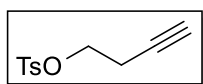
Der Alkohol (14.6 mmol, 2.1 eq),  $\text{NEt}_3$  (2.2 eq) und DMAP (0.16 eq) werden in DCM (55 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wird Phtalsäuredichlorid (1 eq) langsam hinzugegeben. Die resultierende blassgelbe Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch die Zugabe von Wasser. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung (aq) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung (Hexan/EtOAc 10:1), sodass das jeweilige Produkt als farbloses Öl erhalten werden kann.

$\text{R}=\text{Me}^{[131]}$  (**94a**) Ausbeute 89%;  $t_R = 21.4$  min.

$^1\text{H NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.76-7.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.56-7.53 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.37 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.58 (tq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 1.79 (t,  $^5J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 6H,  $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ).

$\text{R}=\text{H}^{[131]}$  (**94b**) Ausbeute 90%;  $R_f = 0.19$  (Hexan/EtOAc 4:1),  $t_R = 18.4$  min.

$^1\text{H NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.77-7.74 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.57-7.54 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.43 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.65 (tq,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 2.03 (t,  $^5J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{C}\equiv\text{CCH}$ ).

**3-Butin-1-ol Tosylat (40)**

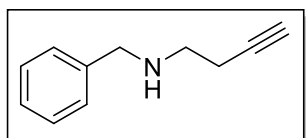
3-Butin-1-ol (2 mL, 26.4 mmol),  $\text{NEt}_3$  (4.42 mL, 31.7 mmol) und DMAP (65 mg, 0.53 mmol) werden in DCM (88 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wird portionsweise  $\text{TsCl}$  (5.3 g, 27.7 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von 1M  $\text{NaOH}$  Lösung (aq). Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  Lösung (aq) und ges.  $\text{NaCl}$  Lösung (aq) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung (Hexan/EtOAc 10:1,  $R_f = 0.55$  Hexan/EtOAc 1:1;  $t_R = 18.1$  min), sodass das Produkt als leicht gelbliches Öl erhalten werden kann.<sup>[134]</sup>

Ausbeute: 5.9 g, 95%.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.80 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.10 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.55 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.96 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

### **N-Benzyl-3-butin-1-amin (41)**

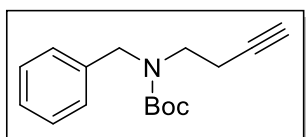


Zu einer Lösung von Tosylbutinol **40** (1 g, 4.46 mmol) in DMSO (5 mL) wird  $\text{BnNH}_2$  (1.19 g, 11.15 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 55 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung auf 1%-ige NaOH Lösung (aq) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$  liefert eine farblose organische Phase, welche über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung (Hexan/EtOAc 10:1, 1%  $\text{NEt}_3$ ;  $t_R = 10.8$  min), sodass das Produkt als farbloses Öl erhalten werden konnte. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[137]</sup>

Ausbeute: 507 mg, 71%.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.35-7.23 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.82 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 2.81 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.42 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.61 (br s, 1H, NH).

### **N-Benzyl-N-Boc-3-butin-1-amin (42)**



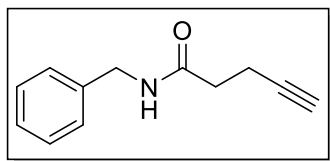
Zu einer Lösung des sekundären Amins **41** (170 mg, 1.07 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (0.22 mL, 1.6 mmol) in DCM (2.3 mL) wird eine Lösung von

Boc<sub>2</sub>O (280 mg, 1.28 mmol) in DCM (4 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt, mit Wasser versetzt und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Hexan/EtOAc 20:1; *t*<sub>R</sub> = 15.6 min) konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[137]</sup>

Ausbeute: 247 mg, 90%.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.16 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 4.52 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 3.34 (br s, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.38 (br s, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.96 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 1H; C≡CH), 1.53 (s, 9H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### **N-Benzyl-4-pentinamide (44)**

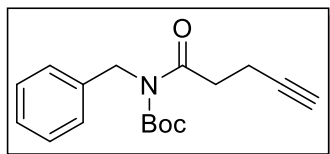


Zu einer Lösung von 4-Pentinsäure (1 g, 10.2 mmol), DCC (3.4 g, 16.3 mmol) und DMAP (50 mg, 0.41 mmol) in DCM (77 mL) wird langsam BnNH<sub>2</sub> (1.53 g, 14.3 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei RT gerührt und anschließend mit 1M HCl (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl Lösung (aq) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die Aufreinigung durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O bei 3 °C. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[139]</sup>

Ausbeute: 1.86 g, 97%.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.26 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.04 (s, 1H, NH), 4.45 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 2.60-2.51 (m, 2H, C(=O)CH<sub>2</sub> & CH<sub>2</sub>C≡CH), 2.46-2.38 (m, 2H, C(=O)CH<sub>2</sub> & CH<sub>2</sub>C≡CH), 1.98 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, C≡CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.9 (s, C=O), 138.2 (s, C<sub>ar</sub>), 128.8 (s, 2 CH<sub>ar</sub>), 127.9 (s, 2 CH<sub>ar</sub>), 127.7 (s, CH<sub>ar</sub>), 83.1 (s, C≡CH), 69.5 (s, C≡CH), 43.8 (s, PhCH<sub>2</sub>), 35.5 (s, C(=O)CH<sub>2</sub>), 15.1 (s, CH<sub>2</sub>C≡CH).

**N-Benzyl-N-Boc-4-pentinamide (45)**

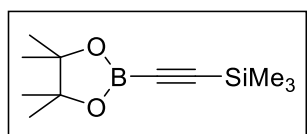
Amid **44** (260 mg, 1.39 mmol),  $\text{NEt}_3$  (0.23 mL, 1.67 mmol) und DMAP (68 mg, 0.56 mmol) werden in THF (8 mL) vorgelegt. Es wird anschließend portionsweise  $\text{Boc}_2\text{O}$  (364 mg, 1.67 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 3 h refluxiert, wobei eine Gelbfärbung eintritt. Nach Abkühlen auf RT wird 1M HCl hinzugegeben und es erfolgt die Extraktion mit DCM. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Hexan/EtOAc 20:1,  $R_f = 0.45$  Hexan/EtOAc 4:1;  $t_R = 17.7$  min) konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 343 mg, 86%.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.35-7.18 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.90 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 3.18 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{C(=O)CH}_2$ ), 2.56 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.95 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.2 (s,  $\text{C=O}$ ), 153.1 (s,  $\text{Boc-C=O}$ ), 138.3 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.7 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.3 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 83.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 83.5 (s,  $\text{OC(CH}_3)_3$ ), 68.7 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 47.5 (s,  $\text{PhCH}_2$ ), 37.7 (s,  $\text{C(=O)CH}_2$ ), 28.0 (s,  $\text{OC(CH}_3)_3$ ), 14.6 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ : C 71.06, H 7.37, N 4.87; gef. C 70.79, H 7.00, N 6.69. Da die Probe flüssig ist und unter Anwesenheit von Luft gemessen wurde, ist der gefundene Wert für N nicht reproduzierbar und aussagekräftig.

**pinB-C $\equiv$ C(SiMe $_3$ ) (58)**

Zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen (634 mg, 6.45 mmol) in THF (16 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$   $n\text{BuLi}$  (2.6 mL, 2.5 M in Hexan) getropft. Die Reaktionsmischung wird über 2 h auf etwa  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, bevor erneut bei tiefer Temperatur von  $-65^\circ\text{C}$  eine Lösung von pinB-O $^i$ Pr (1 g, 5.37 mmol) in THF (16 mL) hinzugegeben wird. Über einen Zeitraum von 18 h wird die Reaktionsmischung

schließlich auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird etherische HCl (3.4 mL, 2 M) hinzugefügt, wobei wenig weißer Niederschlag entsteht. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension über eine Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der resultierende weiße Feststoff wird anschließend aus einer gesättigten THF-Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert, sodass **58** als weißer kristalliner Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1 g, 83%;  $t_{\text{R}} = 10.0\text{ min}$ .

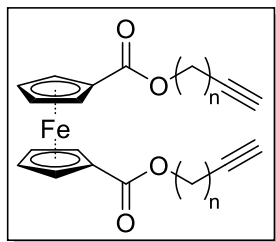
**$^1\text{H}$  NMR** (500.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 1.27 (s, 12H, pin- $\text{CH}_3$ ), 0.18 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 111.3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 102.0 (br m,  $\text{BC}\equiv\text{C}$ ), 84.5 (s, pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.8 (s, pin- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), -0.4 (s,  $^1J_{\text{CSi}} = 56\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 23.17 (br s).

## 4.6.2 Ferrocenverbindungen

### Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Ferrocenylester



Eine Lösung des Alkohols (2.1 eq, 13.5 mmol),  $\text{NEt}_3$  (2.1 eq, 13.5 mmol) und DMAP (0.08 eq, 0.5 mmol) in DCM (20 mL) wird auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird eine Lösung vom Ferrocenyldichlorid **63** (2 g, 6.4 mmol) in DCM (20 mL) langsam hinzugegeben. Die resultierende orangefarbene Suspension wird über Nacht bei

RT gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Wasser und ges. NaCl Lösung (*aq*) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird als dunkelbraunes Öl erhalten, welches säulenchromatografisch aufgereinigt wird (Hexan/EtOAc 1:5). Das Produkt wird schließlich als kristalliner dunkel orangefarbener Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten für **64** und **65** stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[181]</sup>

$n = 1$  (**64**) Ausbeute 2 g, 89%.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.90 (m, 2H,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.84 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.49 (m, 2H,  $\text{CH}_\alpha$ ), 2.52 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 169.8 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 78.4 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 74.9 (s, *ipso*-C), 73.4 (s, 2  $\text{CH}_\beta$ ), 72.0 (s, 2  $\text{CH}_\alpha$ ), 71.8 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 52.0 (s,  $\text{CH}_2$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$ : C 61.74, H 4.03; gef: C 62.08, H 4.11.

$n = 2$  (**65**) Ausbeute 2 g, 82%;  $t_R = 19.7$  min (Methode DB5-HT1).

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.85 (m, 2H,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.43 (m, 2H,  $\text{CH}_\alpha$ ), 4.32 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.64 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.05 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.3 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 80.5 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 73.2 (s, 2  $\text{CH}_\beta$ ), 72.6 (s, *ipso*-C), 71.8 (s, 2  $\text{CH}_\alpha$ ), 70.0 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 62.3 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 19.3 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. Für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeO}_4$ : C 63.52, H 4.80; gef: C 63.96, H 4.85.

n = 3 (**66**) Ausbeute 2.46 g, 94%.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.83 (m, 2H,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.42 (m, 2H,  $\text{CH}_\alpha$ ), 4.33 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.39 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.01 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.01-1.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.5 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 83.2 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 72.9 (s, *ipso*-C), 73.0 (s, 2  $\text{CH}_\beta$ ), 71.6 (s, 2  $\text{CH}_\alpha$ ), 69.3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 63.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 27.8 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.4 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FeO}_4$ : C 65.04, H 5.46; gef: C 64.54, H 5.52.



## 4.7 Katalytische Metathese

### 4.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Metathesereaktionen werden unter Ausschluss von Luft und Wasser in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. 1-Phenyl-1-propin (**96**) wurde vor der Verwendung zur Entfernung von Verunreinigungen über aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Alle für eine gaschromatografische Untersuchung entnommenen Probenanteile werden im Gegenstrom beziehungsweise unter Inertatmosphäre (Glove Box) entnommen. Die Identifikation aller Bestandteile gaschromatografischer Untersuchungen erfolgt einmalig per GC-MS, bei Wiederholung über Vergleich der Retentionszeiten. Wird eine Metathesereaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so wird das Reaktionsgemisch vor der Zugabe des Katalysators einige Minuten bei der Zieltemperatur gerührt. Bei Umsatzbestimmungen mittels GC wird auch die Nullprobe bei erhöhter Temperatur entnommen.

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Umsatzbestimmung in Abhängigkeit von der Zeit mittels gaschromatografischer Analyse

##### **AAV-I**      *Homometathese interner Alkine*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (0.5 mmol), MS 5Å (500 mg) und *n*-Decan (0.5 mmol) in Toluol (2.5 mL) vorgelegt. Die Substratkonzentration beträgt 0.2 M. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (1 mol%, 5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach spezifizierten Zeitintervallen wird dem Reaktionsgemisch eine Probe von 0.05 mL für die gaschromatografische Untersuchung entnommen. Diese wird über Silica filtriert und der Filterkuchen wird mit 1.2 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  nachgespült.

Wird die Metathese mit **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt, wird die Masse des heterogenen Katalysators zu 1 mol% Molybdän bestimmt (0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup>).

##### **AAV-II**      *Homometathese terminaler Alkine*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (0.25 mmol), MS 5Å (250 mg) und *n*-Decan (0.25 mmol) in Toluol (12 mL) vorgelegt. Die Substratkonzentration beträgt 21 mM. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (1 mol%, 2.5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach spezifizierten

Zeitintervallen wird dem Reaktionsgemisch eine Probe von 0.25 mL für die gaschromatografische Untersuchung entnommen. Diese wird über Silica filtriert und der Filterkuchen wird mit 1.0 mL Et<sub>2</sub>O nachgespült.

Wird die Metathese mit **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt, wird die Masse des heterogenen Katalysators zu 1 mol% Molybdän bestimmt (0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup>).

#### **AAV-III**      *RCAM interner Alkine*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (0.25 mmol), MS 5Å (500 mg) und *n*-Decan (0.25 mmol) in Toluol (12 mL) vorgelegt. Die Substratkonzentration beträgt 21 mM. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (2 mol%, 5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach spezifizierten Zeitintervallen wird dem Reaktionsgemisch eine Probe von 0.25 mL für die gaschromatografische Untersuchung entnommen. Diese wird über Silica filtriert und der Filterkuchen wird mit 1.0 mL Et<sub>2</sub>O nachgespült.

#### **AAV-IV**      *ACM mit Trimethylsilylacetylen*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (0.25 mmol), Trimethylsilylacetylen (0.25 mmol), MS 5Å (250 mg) und *n*-Decan (0.25 mmol) in Toluol (12 mL) vorgelegt. Die Substratkonzentration beträgt 21 mM. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (1 mol%, 2.5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach spezifizierten Zeitintervallen wird dem Reaktionsgemisch eine Probe von 0.25 mL für die gaschromatografische Untersuchung entnommen. Diese wird über Silica filtriert und der Filterkuchen wird mit 1.0 mL Et<sub>2</sub>O nachgespült.

Wird die Metathese mit **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt, wird die Masse des heterogenen Katalysators zu 1 mol% Molybdän bestimmt (0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup>).

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Bestimmung isolierter Ausbeuten

#### **AAV-V**      *Homometathese*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (0.5 mmol) und MS 5Å (500 mg) in Toluol (intern: 2.5 mL; terminal: 24 mL) vorgelegt. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (1 mol%, 5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach ein bis zwei Stunden wird die Reaktionsmischung über Silica filtriert und der Filterkuchen gründlich mit Et<sub>2</sub>O und DCM gespült. Nach Entfernen des

Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung falls erforderlich.

Wird die Metathese mit **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt, wird die Masse des heterogenen Katalysators zu 1 mol% Molybdän bestimmt (0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup>).

#### **AAV-VI**      *RCAM*

In einem Schlenkkolben werden das Substrat (intern: 0.5 mmol; terminal: 0.25 mmol) und MS 5Å (intern: 1000 mg; terminal: 500 mg) in Toluol (intern: 24 mL; terminal: 56 mL) vorgelegt. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (2 mol%) als Feststoff hinzugefügt. Nach zwei Stunden wird die Reaktionsmischung über Silica filtriert und der Filterkuchen gründlich mit Et<sub>2</sub>O und DCM gespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung falls erforderlich.

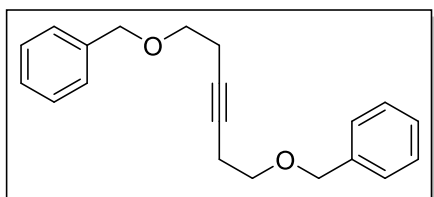
#### **AAV-VII**      *ACM mit Trimethylsilylacetylen*

In einem Schlenkkolben werden das terminale Substrat (0.25 mmol), Trimethylsilylacetylen **49** (0.25 mmol) und MS 5Å (250 mg) in Toluol (12 mL) vorgelegt. Nach 10 Minuten wird der Katalysator (1 mol%, 2.5 µmol) als Feststoff hinzugefügt. Nach ein bis zwei Stunden wird die Reaktionsmischung über Silica filtriert und der Filterkuchen gründlich mit Et<sub>2</sub>O und DCM gespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatografische Aufreinigung falls erforderlich.

Wird die Metathese mit **MoF6**/SiO<sub>2-700</sub> durchgeführt, wird die Masse des heterogenen Katalysators zu 1 mol% Molybdän bestimmt (0.16 mmol Mo g<sup>-1</sup>).

## 4.7.2 Metatheseprodukte

### 4.7.2.1 Homometathese

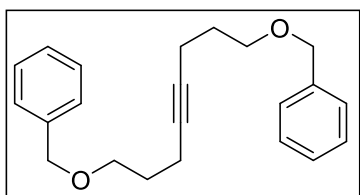


Nach **AAV-V** wird **48** als farbloses Öl erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[131]</sup>

Ausbeute: 94% (**47a**, **MoF3**), 84% (**47b**, **MoF3**), 93% (**47a**, **WF3**), 94% (**47b**, **WF3**), 92% (**47a**, **MoF6-TBOS**), 93% (**47b**, **MoF6-TBOS**), 95% (**47a**, **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**), 79% (**47b**, **MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**).

**Retentionszeit**  $t_R = 22.4$  min.

**<sup>1</sup>H NMR** (300.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.27 (m, 10H,  $CH_{ar}$ ), 4.56 (s, 4H,  $PhCH_2O$ ), 3.58 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 4H,  $BnOCH_2$ ), 2.49 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 4H,  $CH_2C\equiv C$ ).



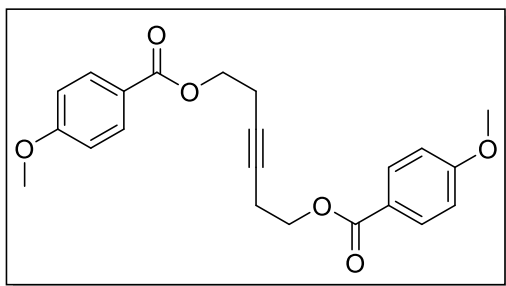
Nach **AAV-V** mit **MoF6** als Katalysator wird **33** als farbloses Öl erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[222]</sup>

Ausbeute: 85%

**Retentionszeit**  $t_R = 23.9$  min.

**<sup>1</sup>H NMR** (300.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.29 (m, 10H,  $CH_{ar}$ ), 4.51 (s, 4H,  $PhCH_2O$ ), 3.56 (t,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz, 4H,  $BnOCH_2$ ), 2.27 (m, 4H,  $CH_2C\equiv C$ ), 1.78 („qt“,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 4H,  $CH_2CH_2C\equiv C$ ).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 138.7 (s,  $C_{ar}$ ), 128.5 (s, 2  $CH_{ar}$ ), 127.7 (s, 2  $CH_{ar}$ ), 127.6 (s,  $CH_{ar}$ ), 79.9 (s,  $C\equiv C$ ), 73.1 (s,  $OCH_2$ ), 69.0 (s,  $OCH_2$ ), 29.3 (s,  $OCH_2CH_2$ ), 15.7 (s,  $CH_2C\equiv C$ ).



Nach **AAV-V** wird **23** als farbloser Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[131]</sup>

Ausbeute: 93% (**22a**, **MoF3**), 53% (**22b**, **MoF3**), 77% (**22a**, **WF3**), 90% (**22b**, **WF3**), 97% (**22a**,

**MoF6-TBOS**), 92% (**22b**, **MoF6-TBOS**).

**Retentionszeit**  $t_R = 28.3$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.99 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.89 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.35 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.62 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

Für die Verbindung **23** konnte erstmals eine Molekülstruktur erhalten werden. Die für die röntgenografische Untersuchung geeigneten Einkristalle konnten aus einer gesättigten Toluollösung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 57 dargestellt.

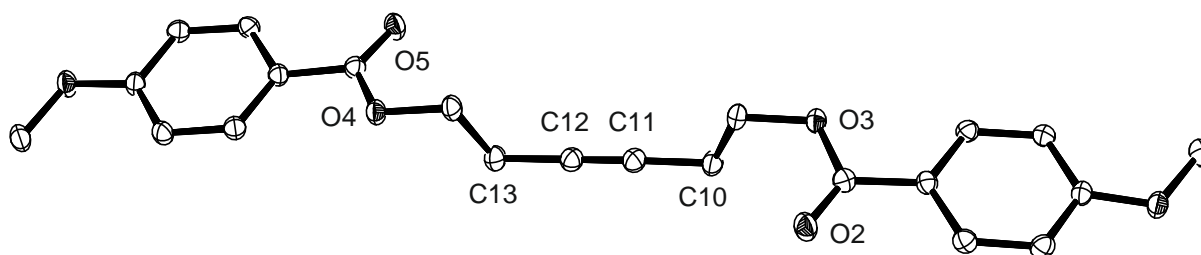
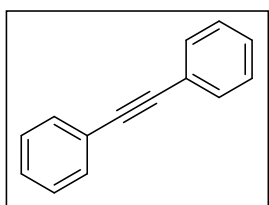


Abbildung 57: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C10–C11 1.4684(15), C11–C12 1.1945(15), C12–C13 1.4708(14), C10–C11–C12 177.10(11), C11–C12–C13 179.31(11).

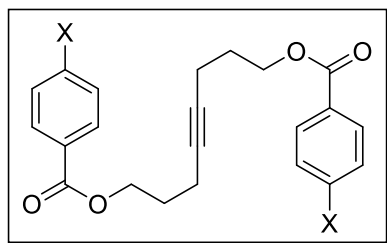


Nach **AAV-V** wird **39** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute ausgehend von **96**: 84% (**MoF3**), 94% (**MoF6**), 84% (**WF3**), 90% (**MoF6-TBOS**); ausgehend von **38**: 96% (**MoF6**).

**Retentionszeit**  $t_R = 11.5$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.59-7.54 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.39-7.34 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ).



Nach **AAV-V** mit **MoF6** als Katalysator werden die Dimere **34** erhalten.

X = OMe (**34a**) blassgelbes Öl, Ausbeute 42%.

**Retentionszeit**  $t_R$  = 30.1 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.01-7.96 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.93-6.88 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.37 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.32 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.93 („qt“,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 4H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 166.4 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 163.5 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$ ), 131.7 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.9 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 113.7 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 79.7 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 63.6 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.5 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 28.4 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.8 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

X =  $\text{NMe}_2$  (**34b**) blassgelbes Öl, Ausbeute 77%.

**Retentionszeit**  $t_R$  = 26.6 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.94-7.86 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.68-6.60 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.34 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.03 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.32 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.92 („qt“,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

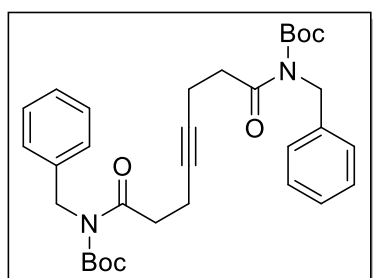
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 167.1 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 153.4 (s,  $\text{CNMe}_2$ ), 131.4 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 117.3 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 110.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 79.7 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 63.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 40.2 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.6 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 15.8 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

X = Cl (**34c**) weißer Feststoff, Ausbeute 88%.

**Retentionszeit**  $t_R$  = 28.2 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.00-7.94 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.44-7.37 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.40 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.33 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.94 („qt“,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 165.8 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 139.5 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.1 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 79.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 64.1 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 28.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 15.8 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).



Nach **AAV-V** mit **MoF6** als Katalysator wird **46** als blass gelbes Öl erhalten.

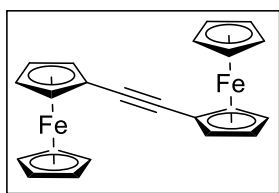
Ausbeute: 83%

**Retentionszeit**  $t_R$  = 28.8 min.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.24-7.12 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.81 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2\text{N}$ ), 3.04 (m, 4H,  $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2$ ), 2.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 174.6 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 153.1 (s,  $\text{Boc-C}=\text{O}$ ), 138.3 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.4 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.6 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.2 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 83.5 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 79.4 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 47.4 (s,  $\text{PhCH}_2$ ), 38.2 (s,  $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2$ ), 38.0 (s,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 15.0 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ : C 70.05, H 7.35, N 5.11; gef. C 69.60, H 7.233, N 6.64 (+ $\text{WO}_3$ ). Da die Probe flüssig ist und unter Anwesenheit von Luft gemessen wurde, ist der gefundene Wert für N nicht reproduzierbar und aussagekräftig.

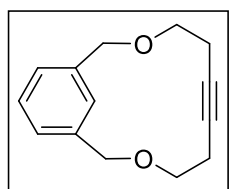


Nach **AAV-** mit **MoF6** als Katalysator wird **68** als orangefarbener Feststoff erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[173]</sup>

Ausbeute: 77%.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.45 (m, 4H, CH <sub>$\beta$</sub> ), 4.22 (s, 10H, CH<sub>Cp</sub>), 4.20 (m, 4H, CH <sub>$\alpha$</sub> ).

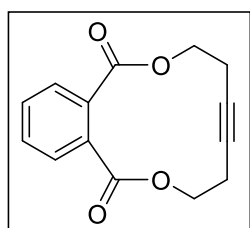
#### 4.7.2.2 Ringschlussmetathese



Nach **AAV-VI** wird **93** als farbloser Feststoff erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[131]</sup>

Ausbeute: 91% (**92a**, **MoF3**), 85% (**92b**, **MoF3**), 96% (**92a**, **WF3**), 92% (**92b**, **WF3**), 82% (**92a**, **MoF6-TBOS**), 89% (**92b**, **MoF6-TBOS**).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.28-7.19 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 4.57 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>O), 3.58 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 4H, BnOCH<sub>2</sub>), 2.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C).



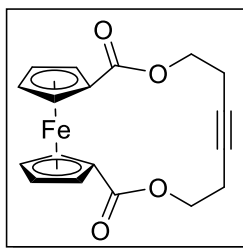
Nach **AAV-VI** wird **94** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[131]</sup>

Ausbeute: 92% (**94a**, **MoF3**), 90% (**94b**, **MoF3**), 91% (**94a**, **WF3**), 83% (**94a**, **MoF6-TBOS**), 85% (**94b**, **MoF6-TBOS**).

**Retentionszeit**  $t_R$  = 19.6 min.

**<sup>1</sup>H NMR** (300.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.73-7.67 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.57-7.51 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 4.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C).





Nach **AAV-VI** mit **MoF6** als Katalysator wird **71** als orangeroter kristalliner Feststoff erhalten. Es wurden die Ausbeuten bei unterschiedlich starker Verdünnung der Reaktionslösung bestimmt.

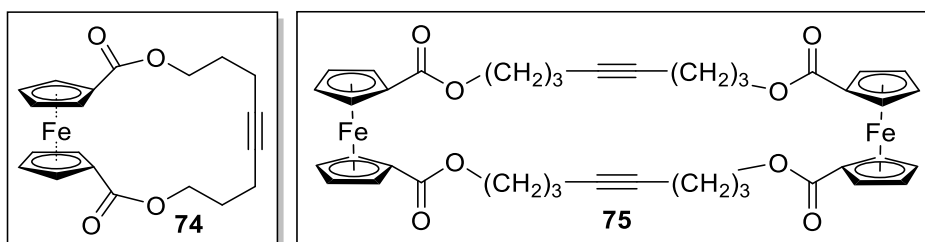
Ausbeute: 93% (4.5 mM), 92% (21 mM).

**Retentionszeit**  $t_R = 20.5$  min (Methode DB5\_HT1).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.75 (m, 2H,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.51 (m, 2H,  $\text{CH}_\alpha$ ), 4.24 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 171.0 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 78.5 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.6 (s,  $i\text{C}$ ), 72.2 (s,  $\text{CH}_\beta$ ), 71.8 (s,  $\text{CH}_\alpha$ ), 63.7 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 19.2 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ : C 61.39, H 4.58; gef. C 61.87, H 4.70.



Nach **AAV-VI** mit **MoF6** (2 mol%) als Katalysator wird nach einer Reaktionszeit von 4 h ein Produktgemisch von zwei Ferrocenverbindungen **74** und **75** als orangeroter Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in Abbildung 18 im Kapitel 2.1.4.2 dargestellt, das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist in Abbildung 58 zu sehen. Die im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum voneinander isolierten Ferrocensignale  $\text{CH}_\beta$  bei 4.81 ppm (**75**) und 4.76 ppm (**74**) ergeben ein Protonenverhältnis von 4:1.8.

## 74

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.76 (m,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.44-4.40 (m,  $\text{CH}_\alpha$ , überlagert mit  $\text{CH}_\alpha$  &  $\text{OCH}_2$  von **75**), 4.32 (t,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 2.43-2.35 (m,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **75**), 1.95-1.88 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **75**).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.4 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 79.8 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.2 (s,  $i\text{C}$ ), 72.6 (s,  $\text{CH}_\beta$ ), 71.8 (s,  $\text{CH}_\alpha$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **75**), 63.3 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 28.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 15.7 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**MS:**  $m/z$  = 403.06 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FeO}_4\text{Na}$ ).

## 75

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.81 (m,  $\text{CH}_\beta$ ), 4.44-4.40 (m,  $\text{CH}_\alpha$  &  $\text{OCH}_2$ , überlagert mit  $\text{CH}_\alpha$  von **74**), 2.43-2.35 (m,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **74**), 1.95-1.88 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **74**).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 170.5 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 80.8 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 74.0 (s,  $i\text{C}$ ), 72.0 (s,  $\text{CH}_\beta$ ), 71.8 (s,  $\text{CH}_\alpha$ , überlagert mit dem entsprechenden Signal von **74**), 62.9 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 26.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 15.9 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**MS:**  $m/z$  = 783.13 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Na}$ ).

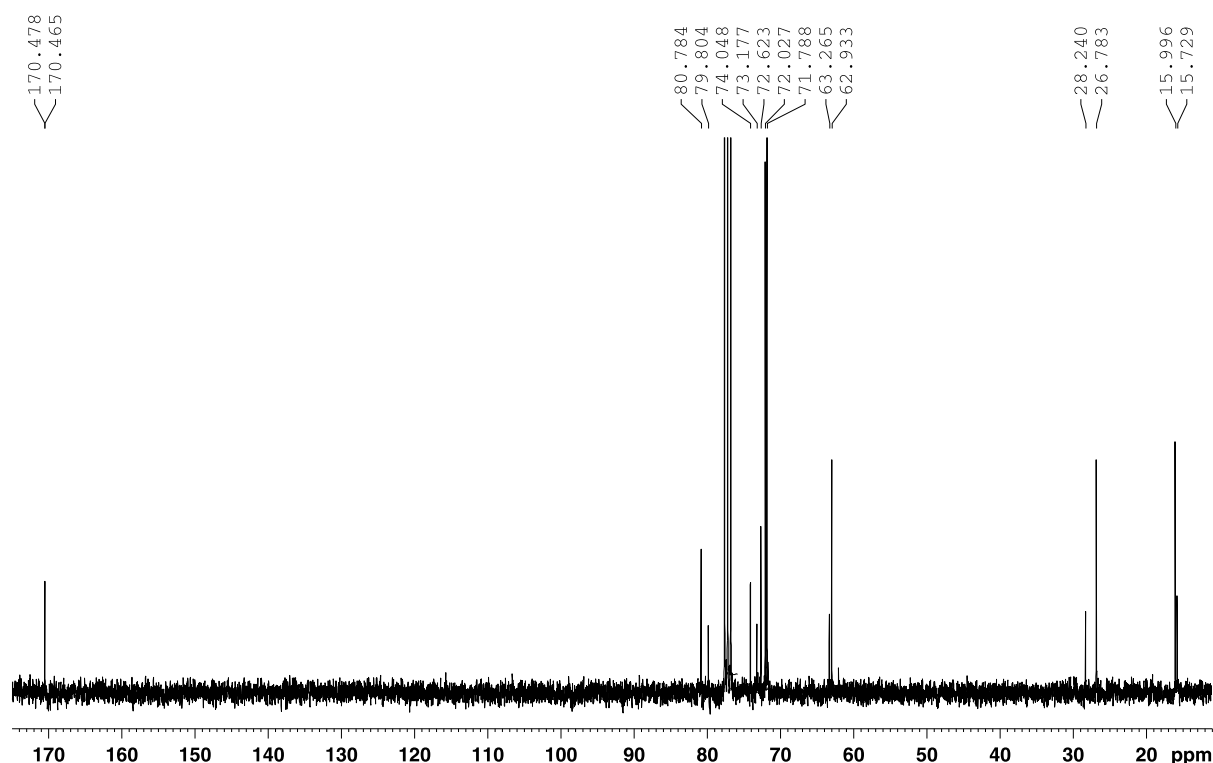
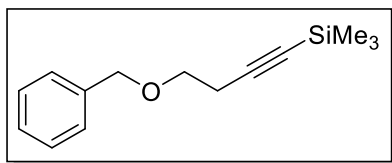


Abbildung 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der RCAM von **66** mit 2 mol% **MoF6** nach einer Reaktionszeit von vier Stunden.

## 4.7.2.3 Kreuzmetathese



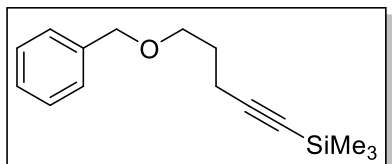
Nach **AAV-VII** wird **50** als farbloses Öl aus der Reaktion von **47b** mit **49** erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[223]</sup>

Ausbeute: 98% (**MoF6**), 96% (**WF3**), 92% (**MoF6/SiO<sub>2-700</sub>**);  $R_f = 0.34$  (Hexan/EtOAc 5:1), Säule 10:1.

**Retentionszeit**  $t_R = 14.2$  min.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.28 (m, 5H,  $CH_{ar}$ ), 4.56 (s, 2H,  $PhCH_2O$ ), 3.60 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $BnOCH_2$ ), 2.55 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 2H,  $CH_2C\equiv C$ ), 0.16 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 138.3 (s,  $C_{ar}$ ), 128.5 (s, 2  $CH_{ar}$ ), 127.8 (s, 3  $CH_{ar}$ ), 103.9 (s,  $C\equiv C-SiMe_3$ ), 85.9 (s,  $C\equiv C-SiMe_3$ ), 73.1 (s,  $PhCH_2O$ ), 68.5 (s,  $OCH_2$ ), 21.5 (s,  $CH_2C\equiv C$ ), 0.2 (s,  $Si(CH_3)_3$ ).



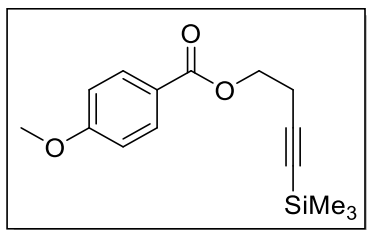
Nach **AAV-VII** mit **MoF6** wird **52** als farbloses Öl aus der Reaktion von **31** mit **49** erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[224]</sup>

Ausbeute: 68%;  $R_f = 0.42$  (Hexan/EtOAc 9:1), Säule 20:1.

**Retentionszeit**  $t_R = 15.1$  min.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.27 (m, 5H,  $CH_{ar}$ ), 4.52 (s, 2H,  $PhCH_2O$ ), 3.57 (t,  $^3J_{HH} = 6.2$  Hz, 2H,  $BnOCH_2$ ), 2.36 (t,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, 2H,  $CH_2C\equiv C$ ), 1.85 („qt“,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 0.15 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 138.7 (s,  $C_{ar}$ ), 128.5 (s, 2  $CH_{ar}$ ), 127.7 (s, 2  $CH_{ar}$ ), 127.6 (s,  $CH_{ar}$ ), 106.9 (s,  $C\equiv C-SiMe_3$ ), 84.9 (s,  $C\equiv C-SiMe_3$ ), 73.1 (s,  $PhCH_2O$ ), 68.8 (s,  $OCH_2$ ), 28.9 (s,  $CH_2C\equiv C$ ), 16.8 (s,  $OCH_2CH_2$ ), 0.3 (s,  $Si(CH_3)_3$ ).



Nach **AAV-VII** mit 2 mol% **MoF6** wird **53** als farbloses Öl aus der Reaktion von **22b** mit **49** erhalten; die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[136]</sup>

Ausbeute: 97%; bei der Reaktion von **22a** mit 4 eq  $\text{MeC}\equiv\text{C}(\text{SiMe}_3)$  **54** beziehungsweise **22b** mit 4 eq  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{SiMe}_3)$  **49** mit 1 mol% werden jeweils 82% **53** erhalten;  $R_f = 0.52$  (Hexan/EtOAc 2:1), Säule Gradient 100:1 bis 5:1.

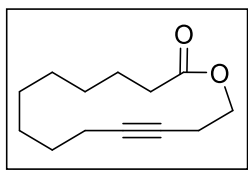
**Retentionszeit**  $t_R = 18.2$  min.

**$^1\text{H}$  NMR** (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 8.05-7.97 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.96-6.88 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.38 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) 2.68 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.14 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 166.1 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 163.6 (s,  $\text{COMe}$ ) 131.8 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.7 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 113.4 (s, 2  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 102.5 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ), 86.7 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ ), 62.5 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 55.5 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 20.7 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.13 (s,  $^1J_{\text{CSi}} = 57.6$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 4.7.3 Kooperationsprojekte

#### 4.7.3.1 Metathese in der Naturstoffsynthese

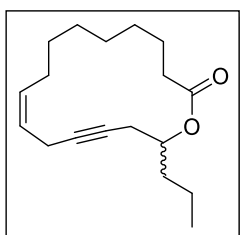


Nach **AAV-VI** für die RCAM terminaler Alkine mit 2 mol% **MoF6** als Katalysator wird das macrocyclische Alkin **87** als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 95% (**86a**), 97% (**86b**).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.46 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2.33 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ), 2.16-2.07 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 1.64-1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.27 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 173.9 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 81.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 77.5 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 63.4 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 35.1 (s,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 26.9 (s,  $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ), 26.5 (s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 26.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 25.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 24.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 24.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 19.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CH}_2$ ).



Nach **AAV-VI** für die RCAM terminaler Alkine mit 5 mol% **MoF6** als Katalysator werden die Makrolide **R-84** und **S-84** erhalten. Die Aufarbeitung und Reinigung der Verbindungen erfolgte durch S. HÖTLING aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. S. SCHULZ.<sup>[77]</sup>

Ausbeute: 97% **R-84**, 93% **S-84**.

## 4.8 Komplexierung der Ferrocenophane

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Komplexierung des Ferrocenophans 71

Das Übergangsmetallsalz (0.057 mmol) wird in THF (1 mL) gelöst beziehungsweise suspendiert. Es wird eine Lösung von **71** (20 mg, 0.057 mmol) in THF (1 mL) hinzugefügt und die resultierende Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht trübe orangefarbene Suspension wird über wenig Celite filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **71/M** wird anschließend aus einem geeigneten Medium kristallisiert.

**71/Pd:** Als Pd-Quelle wird (MeCN)<sub>4</sub>Pd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (25.2 mg) verwendet, **71/Pd** kann aus einer gesättigten DCM-Lösung, welche mit Hexan überschichtet wird, lediglich als hellbraunes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 27 mg.

**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.99-4.29 (m, 4H, CH<sub>Cp</sub>), 3.79 (br s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.42 (m, thf), 1.90 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.63 (m, thf).

**71/Ag:** Als Ag-Quelle wird AgSbF<sub>6</sub> (19.5 mg) verwendet, das Koordinationspolymer **71/Ag**(thf) kann aus einer gesättigten THF-Lösung, welche mit Hexan überschichtet wird, als orangefarbene Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 34 mg.

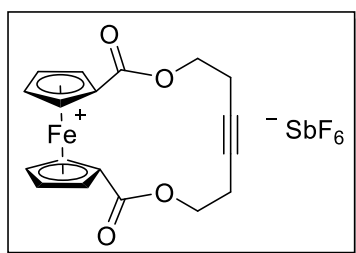
**<sup>1</sup>H NMR** (200.1 MHz, thf-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.90 (m, 2H, CH<sub>Cp</sub>), 4.72 (m, 2H, CH<sub>Cp</sub>), 4.37 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80 (br m, thf), 2.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.95 (br m, thf).

**71/Au:** Als Au-Quelle wird  $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$  (16.7 mg) verwendet, **71/Au** kann als helloranges Pulver erhalten werden. Bei der Kristallisation aus einer THF-Lösung, welche mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet wurde, konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, welche sich als ein Polymorph des freien Liganden **71** herausstellten.

Ausbeute: 19 mg.

$^1\text{H}$  NMR (200.1 MHz,  $\text{thf-}d_8$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 4.67 (br s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 4.49 (br s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 4.13 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ).

**$[\text{Fe(III)}\{\text{Cp}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2)_2\text{C}\equiv\text{C}\}][\text{SbF}_6]$  (**80**)**



Zu einer Lösung des Ferrocenophans **71** (30 mg, 0.085 mmol) in DCM (3 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{AgSbF}_6$  (29.3 mg, 0.085 mmol) in DCM (2 mL) gegeben. Es findet sofort ein Farbumschlag von orange nach dunkelgrün statt. Die resultierende Lösung wird 16h bei Raumtemperatur gerührt, anschlie-

ßend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Kristallisation aus einer mit Hexan überschichteten Lösung von **80** in DCM wird das Produkt in Form von dunkelblauen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 48 mg, 96%.

$^1\text{H}$  NMR (300.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  [ppm] = 1.37-1.29 (m,  $\text{CH}$ ), 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), -3.80 (br s,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), -5.43 (m,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

## 4.9 Kristallografischer Anhang

	65	66	71°
CCDC	—	—	—
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> FeO <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> FeO <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	378.19	406.25	352.16
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P c a 2</i> <sub>1</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbcn</i>
a/ $\text{\AA}$	11.2911(4)	11.5038(4)	7.7798(3)
b/ $\text{\AA}$	6.7989(3)	10.3533(3)	20.0621(6)
c/ $\text{\AA}$	21.8070(8)	7.9683(3)	9.4277(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	92.284(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
V/ $\text{\AA}^3$	1674.06(11)	948.29(6)	1471.47(9)
Z	4	2	4
$D_x/\text{g cm}^{-3}$	1.501	1.423	1.590
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.413	6.582	1.043
F(000)	781	424	728
Kristallgröße/mm	0.23x0.08x0.27	0.18x0.16x0.08	0.28x0.10x0.07
Theta min - max/ $^\circ$	4.05 - 76.37	3.85 - 76.25	0.28 - 29.13
gemessene Reflexe	25065	9891	27708
unabhängige Reflexe	3494	1968	1990
R(int)	0.7390	0.0302	0.0374
Daten/Restraints/Parameter	3494/121/237	1968/0/124	1990/0/105
GooF	1.103	1.087	1.063
R1 (F, >4 $\sigma$ (F))	0.0808	0.0285	0.0289
wR2 (F2, alle Reflexe)	0.1980	0.0770	0.0714
max. $\Delta\rho/\text{e \AA}^{-3}$	1.080/−0.656	0.204/−0.407	0.441/−0.323
Strukturlösung	D. Bockfeld	D. Bockfeld	D. Bockfeld
Strukturname	cb05db	cb08db	cb04db



	71 <sup>a</sup>	80	71/Ag(thf)
CCDC	–	–	–
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> FeO <sub>4</sub> Sb	C <sub>66</sub> H <sub>72</sub> Ag <sub>3</sub> F <sub>18</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>15</sub> Sb <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	352.16	587.91	2303.65
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	1.54184	0.71073	1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
a/ $\text{\AA}$	9.6657(7)	7.7742(8)	14.99930(14)
b/ $\text{\AA}$	9.9367(9)	20.746(2)	13.44550(10)
c/ $\text{\AA}$	10.1480(8)	12.4205(14)	37.6178(3)
$\alpha/^\circ$	64.259(8)	90	90
$\beta/^\circ$	64.848(7)	96.901(4)	91.8395(8)
$\gamma/^\circ$	62.995(8)	90	90
V/ $\text{\AA}^3$	750.04(11)	1988.7(4)	7582.59(11)
Z	2	4	4
Dx/g cm <sup>-3</sup>	1.599	1.964	2.018
$\mu/\text{mm}^{-1}$	8.225	2.165	19.814
F(000)	364	1148	4488
Kristallgröße/mm	0.15x0.12x0.11	0.20x0.08x0.03	0.20x0.19x0.05
Theta min - max/ $^\circ$	5.05 - 76.26	1.921 - 27.530	3.49 - 76.33
gemessene Reflexe	14143	81709	215741
unabhängige Reflexe	3122	4570	15843
R(int)	0.0317	0.0550	0.0843
Daten/Restraints/Parameter	3122/0/208	4570/0/31	15843/30/961
GooF	1.074	1.109	1.115
R1 (F, >4 $\sigma$ (F))	0.0304	0.0266	0.0387
wR2 (F2, alle Reflexe)	0.0863	0.0518	0.0978
max. $\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	0.465/–0.524	0.575/–0.845	1.200/–1.440
Strukturlösung	D. Bockfeld	D.Bockfeld/gemessen von Dr. Holger Ott auf einem Bruker D8 QUEST bei Bruker AXS GmbH in Karlsruhe	D. Bockfeld
Strukturname	cb09db	–	cb07db

	88a	88b	MoF0
CCDC	—	—	1560020
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> MoNO <sub>6</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>57</sub> LiN <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> MoO <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	457.32	1568.50	446.46
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /\AA	7.1718(2)	10.4612(4)	9.7005(6)
<i>b</i> /\AA	41.9123(16)	36.697(2)	11.4358(9)
<i>c</i> /\AA	21.3627(8)	15.6462(6)	11.9849(9)
$\alpha/^\circ$	90	90	105.616(7)
$\beta/^\circ$	98.224(3)	100.814(4)	103.107(6)
$\gamma/^\circ$	90	90	102.923(6)
<i>V</i> /\AA <sup>3</sup>	6355.3(4)	5899.8(5)	1188.26(15)
<i>Z</i>	12	4	2
<i>D</i> <sub>x</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.434	1.766	1.248
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.651	11.155	0.568
F(000)	2808	3032	472
Kristallgröße/mm	0.26x0.16x0.06	0.06x0.0500.02	0.11x0.09x0.07
Theta min - max/°	2.16 - 27.10	3.75 - 76.40	2.19 - 28.70
gemessene Reflexe	117407	63482	31495
unabhängige Reflexe	13994	12237	6142
R(int)	0.0675	0.0863	0.0870
Daten/Restraints/Parameter	13994/6/751	12237/0/711	6142/0/247
GooF	1.191	1.030	1.022
R1 (F, >4 $\sigma$ (F))	0.0519	0.0544	0.0456
wR2 (F2, alle Reflexe)	0.0862	0.1411	0.0936
max. $\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	1.165/−1.660	1.979/−3.690	0.937/−0.584
Strukturlösung	D. Bockfeld	D. Bockfeld	D. Bockfeld
Strukturname	cb01db	cb11db	cb06db

	MoF3	90	WF3
CCDC	1560021	1560024	1560023
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> F <sub>9</sub> MoO <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> F <sub>18</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> F <sub>9</sub> WO <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	608.39	954.41	696.30
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	14.3925(4)	9.9134(8)	10.3668(2)
<i>b</i> /Å	11.6269(2)	10.5128(8)	12.1483(2)
<i>c</i> /Å	16.6048(5)	11.1052(10)	20.0953(4)
$\alpha/^\circ$	90	92.553(8)	90
$\beta/^\circ$	110.829(3)	116.398(8)	95.620(2)
$\gamma/^\circ$	90	117.138(8)	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2597.05(12)	877.01(15)	2518.62(8)
<i>Z</i>	4	1	4
<i>D<sub>x</sub></i> /g cm <sup>-3</sup>	1.556	1.807	1.836
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.927	7.089	4.674
<i>F</i> (000)	1232	474	1360
Kristallgröße/mm	0.14x0.12x0.03	0.110x0.090x0.020	0.25x0.21x0.09
Theta min - max/°	3.50 - 76.17	4.676 - 76.541	2.31 - 29.57
gemessene Reflexe	26687	15378	159820
unabhängige Reflexe	5403	3623	7068
<i>R</i> (int)	0.0471	0.0591	0.0455
Daten/Restraints/Parameter	5403/0/325	3623/1/248	7068/0/325
GooF	1.047	1.049	1.063
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> , >4 $\sigma$ ( <i>F</i> ))	0.0302	0.0373	0.0166
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> 2, alle Reflexe)	0.0796	0.0960	0.0370
max. $\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	0.716/−0.674	0.880/−1.172	1.072/−0.567
Strukturlösung	D. Bockfeld	D. Bockfeld	D. Bockfeld
Strukturname	cb10db	bi01db2	cb12db

	MoF6-TBOS	23
CCDC	1573641	–
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> F <sub>12</sub> MoO <sub>6</sub> Si	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	852.68	382.40
T/K	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	1.54184	1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
a/ $\text{\AA}$	12.1338(2)	10.64320(10)
b/ $\text{\AA}$	17.6931(4)	24.2038(3)
c/ $\text{\AA}$	18.5004(4)	7.39910(10)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	103.389(2)	101.6940(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
V/ $\text{\AA}^3$	3863.80(14)	1866.49(4)
Z	4	4
$D_x/\text{g cm}^{-3}$	1.466	1.361
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.944	0.818
F(000)	1744	808
Kristallgröße/mm	0.14x0.09x0.07	0.27x0.13x0.11
Theta min - max/ $^\circ$	3.503 - 76.227	0.27 - 72.12
gemessene Reflexe	74572	34862
unabhängige Reflexe	8046	3674
R(int)	0.0766	0.0323
Daten/Restraints/Parameter	8046/0/465	3674/0/255
GooF	1.045	1.025
R1 (F, >4 $\sigma$ (F))	0.0355	0.0334
wR2 (F2, alle Reflexe)	0.0858	0.0919
max. $\Delta\rho/\text{e \AA}^{-3}$	0.399/–0.585	0.243/–0.245
Strukturlösung	D. Bockfeld	D. Bockfeld
Strukturname	bi02db2	cb02db

## 5 Literatur

- [1] a) H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31(3), 2640–2646; b) F. T. E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33(1), 955–959.
- [2] B. Reiche, *Popular Mechanics* **1949**, 7, 125–129.
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67(19/20), 541–547.
- [4] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68(12), 393–403.
- [5] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76(13), 545–553.
- [6] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76(13), 553–566.
- [7] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99–104.
- [8] J. C. Mol, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **2004**, 213(1), 39–45.
- [9] A. Fürstner, S. E. Gibson (Hrsg.) *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Springer, Berlin, **2001**.
- [10] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3012–3043; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34(1), 18–29; c) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(36), 6786–6801.
- [11] K. Grela, *Olefin Metathesis. Theory and Practice*, Wiley, Hoboken, **2014**.
- [12] R. L. Banks, G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development* **1964**, 3(3), 170–173.
- [13] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Letters* **1967**, 8(34), 3327–3329.
- [14] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161–176.
- [15] R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Cat.* **1980**, 8, 73–83.
- [16] a) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102(13), 4515–4516; b) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, 115(38), 4740–4782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 4592–4633.
- [17] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112(10), 3875–3886.
- [18] a) G. C. Bazan, E. Khosravi, Richard R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112(23), 8378–8387; b) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(18), 6899–6907.
- [19] a) J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(16), 4041–4042; b) S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W.

- M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(36), 8251–8259; c) K. C. Hultsch, J. A. Jernelius, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2002**, *114*(4), 609–613; d) W. C. P. Tsang, J. A. Jernelius, G. A. Cortez, G. S. Weatherhead, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(9), 2591–2596; e) A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, A. R. Zhugralin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(1), 34–44; f) S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*(7224), 933–937.
- [20] a) T. R. Howard, J. B. Lee, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(22), 6876–6878; b) Daniel A. Straus and Robert H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, *1*(12), 1658–1661; c) Laura R. Gilliom and Robert H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*(4), 733–742; d) Eric V. Anslyn and Robert H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*(16), 4880–4890.
- [21] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*(1), 42.
- [22] G. Natta, G. Dall'asta, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1965**, *81*(1), 253–257.
- [23] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(22), 7542–7543.
- [24] M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, R. A. Paciello, *Macromolecules* **1993**, *26*(18), 4742–4747.
- [25] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(10), 3974–3975.
- [26] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*(18), 2039–2041.
- [27] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*(6), 953–956.
- [28] a) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(4), 791–799; b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(34), 8168–8179; c) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(5), 794–796; d) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(13), 2403–2405; e) S. J. Cannon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(20), 3835–3838; f) K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(21), 4038–4040; g) J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(48), 5965–5969.
- [29] a) A. D. Piscopio, J. E. Robinson, *Curr. Opinion Chem. Bio.* **2004**, *8*(3), 245–254; b) J. W. Morzycki, *Steroids* **2011**, *76*10–11, 949–966; c) U. H. F. Bunz, D. Mäker, M. Porz, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *33*(10), 886–910; d) R. G. Grubbs, A. G. Wenzel, D.

- J. O'Leary, E. Khosravi (Hrsg.) *Handbook of Metathesis. Volume 1: Catalyst Development and Mechanism*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2015**; e) K. Lafaye, C. Bosset, L. Nicolas, A. Guérinot, J. Cossy, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2223–2241; f) C. S. Higman, J. A. M. Lummiss, D. E. Fogg, *Angew. Chem.* **2016**, *128*(11), 3612–3626; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3552–3565.
- [30] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(23), 3824–3831; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3740–3747; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(23), 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3748–3759; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(23), 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3760–3765.
- [31] F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1548–1549.
- [32] A. Motreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786–787.
- [33] a) K. Grela, J. Ignatowska, *Org. Lett.* **2002**, *4*(21), 3747–3749; b) V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez, P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2003**, *27*(10), 1412–1414.
- [34] a) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*(12), 998–1010; b) L. Kloppenburg, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*(1), 13–15; c) G. Brizius, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*(17), 2829–2831; d) A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*(8), 1856; e) R. K. Bly, K. M. Dyke, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*(3), 825–829; f) G. Herstad, P. P. Molesworth, C. M. Miller, T. Benneche, M. A. Tius, *Tetrahedron* **2016**, *72*(17), 2084–2093; g) J. Geng Lopez, M. Zaranek, P. Pawluc, R. M. Gauvin, A. Mortreux, H. Olivier-Bourbigou, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **2016**, *71*(2), 20.
- [35] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 1592–1594.
- [36] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Mülle, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*(14), 618–620; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, *12*, 564–565.
- [37] E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1673–1683.
- [38] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catalysis* **1982**, *15*, 75–79.
- [39] R. R. Schrock, *Science* **1983**, *219*(4580), 13–18.
- [40] John S. Murdzek, Richard R. Schrock in *Carbyne complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH, Weinheim, **1988**, 147–204.
- [41] D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*(21), 6774–6776.
- [42] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*(13), 3932–3934.

- [43] a) S. F. Pederson, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808–6809; b) M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*(10), 1554–1562.
- [44] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rhiengold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*(10), 1563–1573.
- [45] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*(22), 3177–3195.
- [46] W. E. Buhro, M. H. Chisholm, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 311–369.
- [47] L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(14), 4067–4068.
- [48] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*(21), 5987–5998.
- [49] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(17), 4999–5000.
- [50] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861–864.
- [51] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(40), 9453–9454.
- [52] a) A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(48), 11799–11805; b) A. Fürstner, C. Mathes, K. Grela, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**(12), 1057–1059; c) J. Chan, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(34), 10682–10691; d) A. Fürstner, O. Larionov, S. Flügge, *Angew. Chem.* **2007**, *119*(29), 5641–5644; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5545–5548.
- [53] A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**(18), 2307–2320.
- [54] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**(7), 832–833.
- [55] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(1), 329–335.
- [56] S. Lee, A. Yang, T. P. Money Penny, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*(7), 2182–2185.
- [57] W. Zhang, J. S. Moore, *Macromolecules* **2004**, *37*(11), 3973–3975.
- [58] J. Heppekaussen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*(33), 10281–10299.
- [59] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*(10), 2794–2819.
- [60] K. Gebauer, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*(25), 6511–6514; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 6393–6396.
- [61] a) J. Burnley, W. R. Jackson, A. J. Robinson, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*(18), 9057–9063; b) M. Fuchs, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2015**, *127*(13), 4050–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3978–3982; c) F. Ungeheuer, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*(32), 11387–11392; d) L.-D. Guo, X.-Z. Huang, S.-P. Luo, W.-S. Cao, Y.-P. Ruan, J.-L. Ye,



- P.-Q. Huang, *Angew. Chem.* **2016**, 128(12), 4132–4136; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 4064–4068.
- [62] A. Ahlers, T. de Haro, B. Gabor, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2016**, 128(4), 1428–1433; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1406–1411.
- [63] J. Willwacher, B. Heggen, C. Wirtz, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(29), 10416–10430.
- [64] X. Wu, M. Tamm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 82–93.
- [65] S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, 119(46), 9047–9051; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8890–8894.
- [66] S. Beer, K. Brandhorst, C. G. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, 28(5), 1534–1545.
- [67] X. Wu, C. G. Daniliuc, C. G. Hrib, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696(25), 4147–4151.
- [68] B. Haberlag, X. Wu, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(29), 8868–8877.
- [69] a) A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, *Organometallics* **1985**, 4(3), 608–610; b) Andreas. Mayr and Gregory A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 548–549; c) G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, 6(5), 925–931; d) M. A. Stevenson, M. D. Hopkins, *Organometallics* **1997**, 16(16), 3572–3573.
- [70] B. Haberlag, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356(6), 1255–1265.
- [71] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(32), 11045–11057.
- [72] S. Lysenko, B. Haberlag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *ChemCatChem* **2011**, 3(1), 115–118.
- [73] a) K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, 123(15), 3497–3500; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3435–3438; b) K. Jyothish, Q. Wang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354(11–12), 2073–2078; c) H. Yang, Z. Liu, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355(5), 885–890; d) Y. Du, H. Yang, C. Zhu, M. Ortiz, K. D. Okochi, R. Shoemaker, Y. Jin, W. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22(23), 7959–7963.
- [74] B. Haberlag, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, 124(52), 13195–13199; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 13019–13022.
- [75] M. Koy, I. Elser, J. Meisner, W. Frey, K. Wurst, J. Kästner, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23(61), 15484–15490.

- [76] S. Hötling, B. Haberlag, M. Tamm, J. Collatz, P. Mack, J. L. M. Steidle, M. Vences, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20(11), 3183–3191.
- [77] S. Hötling, C. Bittner, M. Tamm, S. Dähn, J. Collatz, J. L. M. Steidle, S. Schulz, *Org. Lett.* **2015**, 17(20), 5004–5007.
- [78] a) F. R. Fischer, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49(40), 7257–7260; b) D. W. Paley, D. F. Sedbrook, J. Decatur, F. R. Fischer, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2013**, 125(17), 4689–4692; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 4591–4594; c) Y. Zhu, H. Yang, Y. Jin, W. Zhang, *Chem. Mater.* **2013**, 25(18), 3718–3723; d) H. Yang, Y. Jin, Y. Du, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2(17), 5986–5993; e) D. E. Bellone, J. Bours, E. H. Menke, F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(2), 850–856; f) G. Lu, H. Yang, Y. Zhu, T. Huggins, Z. J. Ren, Z. Liu, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3(9), 4954–4959; g) S. von Kugelgen, D. E. Bellone, R. R. Cloke, W. S. Perkins, F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138(19), 6234–6239; h) S. von Kugelgen, R. Sifri, D. Bellone, F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139(22), 7577–7585.
- [79] a) C. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(51), 20995–21001; b) C. Zhang, H. Long, W. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2012**, 48(49), 6172–6174; c) Q. Wang, C. Zhang, B. C. Noll, H. Long, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(40), 10663–10667; d) Q. Wang, C. Yu, H. Long, Y. Du, Y. Jin, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2015**, 127(26), 7660–7664; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7550–7554; e) Q. Wang, C. Yu, C. Zhang, H. Long, S. Azarnoush, Y. Jin, W. Zhang, *Chem. Sci.* **2016**, 7(5), 3370–3376; f) C. Yu, H. Long, Y. Jin, W. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, 18(12), 2946–2949; g) Y. Du, H. Yang, J. M. Whiteley, S. Wan, Y. Jin, S.-H. Lee, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2016**, 128(5), 1769–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1737–1741; h) H. Yang, Y. Zhu, Y. Du, D. Tan, Y. Jin, W. Zhang, *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1(7), 1369–1372; i) M. Ortiz, S. Cho, J. Niklas, S. Kim, O. G. Poluektov, W. Zhang, G. Rumbles, J. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139(12), 4286–4289.
- [80] a) M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, 42(10), 3326–3336; b) Ò. Àrias, K. Brandhorst, D. Baabe, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2017**, 46(14), 4737–4748.
- [81] C. Bittner, H. Ehrhorn, D. Bockfeld, K. Brandhorst, M. Tamm, *Organometallics* **2017**, 36(17), 3398–3406.
- [82] a) X. Lei, H. Li, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 327, 163–196; b) B. J. Keitz in *Handbook of Metathesis. Volume 1: Catalyst Development and Mechanism* (Hrsg.: R. G. Grubbs, A.

- G. Wenzel, D. J. O'Leary, E. Khosravi), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2015**, S. 71–86.
- [83] a) P. J. Stang, F. Diederich (Hrsg.) *Modern acetylene chemistry*, VCH, Weinheim, New York, **2010**; b) B. M. Trost, C.-J. Li (Hrsg.) *Modern Alkyne Chemistry*, Wiley, Hoboken New Jersey, **2013**.
- [84] a) K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52(1), 355–360; b) B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52(52), 14050–14054; c) S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(14), 3626–3630; d) N. Huwyler, K. Radkowski, S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23(50), 12412–12419.
- [85] S. Lysenko, J. Volbeda, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(27), 6757–6761.
- [86] P. Siemsen, Livingston, Robert, C., F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39(15), 2632–2657.
- [87] S. T. Li, T. Schnabel, S. Lysenko, K. Brandhorst, M. Tamm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2013**, 49(65), 7189–7191.
- [88] T. Schnabel, D. Melcher, K. Brandhorst, D. Bockfeld, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2018**, *accepted article*.
- [89] A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 197–199.
- [90] a) R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111(20), 8004–8006; b) K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, 8(3), 644–654; c) K. L. Kang, H. N. Cho, K. Y. Choi, S. K. Choi, S. H. Kim, *Macromolecules* **1993**, 26(17), 4539–4543; d) H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116(7), 2827–2843.
- [91] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs in *Modern acetylene chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, New York, **2010**, S. 354–383.
- [92] a) H. Strutz, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107(21), 5999–6005; b) S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppuswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(10), 4509–4512; c) K. P. McGowan, M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Chem. Sci.* **2013**, 4(3), 1145; d) S. S. Nadif, T. Kubo, S. A. Gonsales, S. VenkatRamani, I. Ghiviriga, B. S. Sumerlin, A. S. Veige, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138(20), 6408–6411; e) C. D. Roland, H. Li, K. A. Abboud, K. B. Wagener, A. S. Veige, *Nature Chem.* **2016**, 8(8), 791–796.

- [93] L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(22), 6729–6730.
- [94] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*(7), 1411–1417.
- [95] O. Coutelier, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*(15), 2038–2042.
- [96] R. Lhermet, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*(41), 13188–13193.
- [97] Daryl P. Allen in *Handbook of Metathesis. Volume 1: Catalyst Development and Mechanism* (Hrsg.: R. G. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O'Leary, E. Khosravi), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2015**, S. 97–158.
- [98] J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*(8), 1319–1324.
- [99] J. J. Berzelius, *Jber. Berz.* **1836**, *15*, 237–245.
- [100] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [101] W. Ostwald, *Annalen Naturphil.* **1910**, *9*, 7–31.
- [102] J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo (Hrsg.) *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [103] a) G. C. Bond, *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *41*, 200–214; b) S. Carrà, R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta. Rev.* **1967**, *1*, 49–63.
- [104] R. Ugo, *Catal. Rev.* **1975**, *11*(1), 225–297.
- [105] J.-M. Basset, R. Ugo in *Modern Surface Organometallic Chemistry* (Hrsg.: J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1–21.
- [106] in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 427–910.
- [107] a) F. Hugues, J. M. Bassett, Y. Ben Taarit, A. Choplin, M. Primet, D. Rojas, and A. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*(25), 7020–7024; b) D. Roberto, E. Cariati, M. Pizzotti, R. Psaro, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *111*, 97–108.
- [108] C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*(2), 164–191; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 156–181.
- [109] J. M. Basset, J. P. Candy, A. Choplin, C. Santini, A. Theolier, *Catalysis Today* **1989**, *61-2*, 1–26.
- [110] a) P. Dufour, C. Houtman, C. C. Santini, C. Nedez, J. M. Basset, L. Y. Hsu, and S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(11), 4248–4257; b) P. Dufour, S. L. Scott, C. C. Santini, F. Lefebvre, J.-M. Basset, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*(12), 2509–2517.
- [111] a) B. A. Morrow in *Studies in Surface Science and Catalysis*, *57*, pt. A (Hrsg.: J. L. G. Fierro), Elsevier, Amsterdam, New York, **1990**, A161-A224; b) E. F. Vansant, P. van

- der Voort, K. C. Vrancken (Hrsg.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 93, Elsevier, Amsterdam, **1997**; c) M. E. Bartram, T. A. Michalske, J. W. Rogers, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95(11), 4453–4463.
- [112] V. Dufaud, G. P. Niccolai, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(15), 4288–4294.
- [113] S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(6), 1440–1447.
- [114] L. Lefort, M. Chabanas, O. Maury, D. Meunier, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 96–100.
- [115] a) Y. Iwasawa, Y. Nakano, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday I* **1978**, 74, 2968–2981; b) I. A. Oreshkin, L. I. Red'kina, K. L. Makovetskii, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**(5), 1123; c) W. Mowat, J. Smith, D. A. Whan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 34–35; d) J. Smith, W. Mowat, D. A. Whan, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1742–1746.
- [116] K. Weiss, G. Löbel, *Angew. Chem.* **1989**, 101(1), 75–77; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 62–64.
- [117] C. Copéret, F. Lefebvre, J.-M. Basset in *Handbook of Metathesis* (Hrsg.: Robert H. Grubbs), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**, S. 190–204.
- [118] a) R. P. Saint-Arroman, M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(16), 3820–3821; b) E. Le Roux, M. Taoufik, M. Chabanas, D. Alcor, A. Baudouin, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, A. Lesage, S. Hediger, L. Emsley, *Organometallics* **2005**, 24(17), 4274–4279.
- [119] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(9), 2062–2063.
- [120] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, W. Lukens, A. Lesage, S. Hediger, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(2), 492–504.
- [121] a) R. Toreki, G. A. Vaughan, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(1), 127–137; b) B. T. Flatt, R. H. Grubbs, R. L. Blanski, J. C. Calabrese, J. Feldman, *Organometallics* **1994**, 13(7), 2728–2732; c) D. Commerus, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 791–792; d) A. M. LaPointe, R. R. Schrock, *Organometallics* **1995**, 14(4), 1875–1884.
- [122] M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9(4), 971–975.
- [123] F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, A. Sinha, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45(8), 1216–1220.

- [124] a) C. Copéret, B. Chaudret (Hrsg.) *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2005**; b) C. Copéret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 5598–5504; c) N. Merle, F. Le Quémener, S. Barman, M. K. Samantaray, K. C. Szeto, A. de Mallmann, M. Taoufik, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2017**, 53(82), 11338–11341.
- [125] N. Merle, M. Taoufik, M. Nayer, A. Baudouin, E. Le Roux, R. M. Gauvin, F. Lefebvre, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693(10), 1733–1737.
- [126] H. Weissman, K. N. Plunkett, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2006**, 118(4), 599–602; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 585–588.
- [127] M. Genelot, N. P. Cheval, M. Vitorino, E. Berrier, J.-M. Weibel, P. Pale, A. Mortreux, R. M. Gauvin, *Chem. Sci.* **2013**, 4(6), 2680.
- [128] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, 1(12), 1645–1651.
- [129] W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(40), 12796.
- [130] L. Kürti, B. Czako, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis. Background and detailed mechanisms ; 250 named reactions*, Elsevier Acad. Press, Amsterdam, **2009**.
- [131] B. Haberlag, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2012**.
- [132] C. A. Brown, A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97(4), 891–892.
- [133] M. Li, G. A. O'Doherty, *Org. Lett.* **2006**, 8(26), 6087–6090.
- [134] G. Bélanger, M. Dupuis, R. Larouche-Gauthier, *J. Org. Chem.* **2012**, 77(7), 3215–3221.
- [135] H. Lu, C. Li, H. Jiang, C. L. Lizardi, X. P. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(27), 7028–7032.
- [136] P. Persich, J. Llaveria, R. Lhermet, T. de Haro, R. Stade, A. Kondoh, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19(39), 13047–13058.
- [137] M. Azuma, T. Yoshikawa, N. Kogure, M. Kitajima, H. Takayama, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136(33), 11618–11621.
- [138] S. Chang, M. Lee, D. Y. Jung, E. J. Yoo, S. H. Cho, S. K. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(38), 12366–12367.
- [139] P. Kutschy, P. Kristian, M. Dzurilla, D. Koščík, R. Nádaskay, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, 52(4), 995–1005.
- [140] M. J. Martín-López, F. Bermejo, *Tetrahedron* **1998**, 54(40), 12379–12388.
- [141] Y. Yabe, Y. Sawama, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19(2), 484–488.
- [142] A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, 3(2), 221–223.

- [143] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(37), 11360–11370.
- [144] a) D. Milstein and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*(11), 3636–3638; b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*(17), 4992–4998; c) B. Martin-Matute, K. J. Szabo, T. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich), Wiley, Hoboken, **2014**, S. 423–476.
- [145] a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867; b) N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437–3440; c) J. C. H. Lee, D. G. Hall in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich), Wiley, Hoboken, **2014**, S. 65–132.
- [146] T. A. Schaub, M. Kivala in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich), Wiley, Hoboken, **2014**, S. 665–762.
- [147] H. C. Brown, N. G. Bhat, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*(22), 2631–2634.
- [148] W. R. R. Harker, P. M. Delaney, M. Simms, M. J. Tozer, J. P. A. Harrity, *Tetrahedron* **2013**, *69*(5), 1546–1552.
- [149] G. A. Molander, N. M. Ellis, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(17), 6841–6844.
- [150] A. Geny, D. Leboeuf, G. Rouquié, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, V. Gandon, C. Aubert, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*(19), 5408–5425.
- [151] a) C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 576–578; b) C. Alvarez, A. Pacreau, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, *Organometallics* **1987**, *6*(5), 1057–1064.
- [152] G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(5), 994–1001.
- [153] a) Y. Jiang, X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*(48), 14285–14289; b) S. Dasgupta, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*(9), 3504–3515; c) J.-F. Ayme, G. Gil-Ramírez, D. A. Leigh, J.-F. Lemonnier, A. Markevicius, C. A. Muryn, G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(38), 13142–13145; d) D. A. Leigh, R. G. Pritchard, A. J. Stephens, *Nature Chem.* **2014**, *6*(11), 978–982.
- [154] B. Nisanci, S. Sahinoglu, E. Tuner, M. Arik, İ. Kani, A. Dastan, Ö. A. Bozdemir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2017**, *53*(92), 12418–12421.
- [155] P. D. Zeits, G. P. Rachiero, F. Hampel, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2012**, *31*(7), 2854–2877.
- [156] J. M. Martín-Alvarez, F. Hampel, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1999**, *18*(6), 955–957.

- [157] P. L. Ng, J. N. Lambert, *Synlett* **1999**(11), 1749–1750.
- [158] K. Skopek, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693(5), 857–866.
- [159] P. A. Chase, M. Lutz, A. L. Spek, G. P.M. van Klink, G. van Koten, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **2006**, 2541-2, 2–19.
- [160] D. Albagli, G. Bazan, M. S. Wrighton, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(11), 4150–4158.
- [161] I. Dragutan, V. Dragutan, H. Fischer, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, 18(3), 311–324.
- [162] a) R. Ciganda, H. Gu, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, R. Hernández, D. Astruc, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 37, 105–111; b) H. Gu, R. Ciganda, P. Castel, J. Ruiz, D. Astruc, *Macromolecules* **2016**, 49(13), 4763–4773.
- [163] a) A. Hildebrandt, K. Al Khalyfeh, J. F. Nawroth, R. Jordan, *Organometallics* **2016**, 35(21), 3713–3719; b) H. Zhang, F. Liu, J. Cao, L. Ling, R.-f. Sun, *Chin. J. Polym. Sci.* **2016**, 34(2), 242–252.
- [164] a) F. Garro-Helion, F. Guibe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 641–642; b) G. Túrós, A. Csámpai, T. Lovász, A. Györfi, H. Wamhoff, P. Sohár, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3801–3806.
- [165] Rutjes, Floris P. J. T., H. E. Schoemaker, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38(4), 677–680.
- [166] A. J. Locke, C. Jones, C. J. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 669–676.
- [167] a) W. Buchowicz, A. Furmańczyk, J. Zachara, M. Majchrzak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2012**, 41(31), 9269–9271; b) M. Ogasawara, W.-Y. Wu, S. Arae, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2013**, 32(21), 6593–6598; c) V. Hoffmann, N. Jenny, D. Häussinger, M. Neuburger, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016(12), 2187–2199.
- [168] a) M. Ogasawara, T. Nagano, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(31), 9068–9069; b) J. Kuwabara, D. Takeuchi, K. Osakada, *Organometallics* **2005**, 24(11), 2705–2712.
- [169] R. Dembinski, S. Szafert, P. Haquette, T. Lis, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1999**, 18(26), 5438–5440.
- [170] M. Sato, M. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**(15), 1574–1575.
- [171] a) E. B. Bauer, S. Szafert, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2003**, 22(11), 2184–2186; b) E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346(7), 812–822.
- [172] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 4251-2, 113–117.



- [173] M. Kotora, D. Nečas, P. Štěpnička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, 68(10), 1897–1903.
- [174] J. Ma, B. Kühn, T. Hackl, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(6), 1859–1870.
- [175] J. Ma, N. Krauß, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015(20), 4510–4518.
- [176] G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. Zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(50), 12435–12440.
- [177] T. Bobula, J. Hudlický, P. Novák, R. Gyepes, I. Císařová, P. Štěpnička, M. Kotora, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**(25), 3911–3920.
- [178] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, 32(20), 5946–5954.
- [179] C. Drexler, M. Milne, E. Morgan, M. Jennings, H.-B. Kraatz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**(22), 4370–4378.
- [180] B. Kashyap, P. Phukan, *RSC Adv.* **2013**, 3(35), 15327.
- [181] T. P. Curran, A. P. Lawrence, T. S. Murtaugh, W. Ji, N. Pokharel, C. B. Gober, J. Sutor, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 846, 24–32.
- [182] Y. Nishibayashi, M. Yamanashi, I. Wakiji, M. Hidai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39(16), 2909–2911.
- [183] D. Ardalı, K. Görgün, D. Hür, *Inorg. Chim. Acta.* **2014**, 409, 353–359.
- [184] K. Jess, D. Baabe, T. Bannenberg, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2015**, 54(24), 12032–12045.
- [185] K. Jess, D. Baabe, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**(2), 412–423.
- [186] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(7), 5648–5652.
- [187] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(45), 11623–11627.
- [188] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, F. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, JR., F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E.

- Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, A. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, Fox D. J., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [189] a) S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Org. Lett.* **2008**, 10(5), 981–984; b) S. Beer, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2008**.
- [190] a) S. W. Chien, T. S. A. Hor in *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules* (Hrsg.: P. Štěpnička), J. Wiley, Chichester England, Hoboken NJ, **2008**, S. 34–116; b) T. J. Colacot, S. Parisel in *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules* (Hrsg.: P. Štěpnička), J. Wiley, Chichester England, Hoboken NJ, **2008**, S. 117–140.
- [191] U. Siemeling in *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules* (Hrsg.: P. Štěpnička), J. Wiley, Chichester England, Hoboken NJ, **2008**, S. 142–176.
- [192] M. Sato, K. Suzuki, H. Asano, M. Sekino, Y. Kawata, Y. Habata, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 263–269.
- [193] a) M. Sato, M. Kubo, S. Ebine, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57(2), 421–425; b) M. Sato, S. Tanaka, S. Akabori, Y. Habata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59(5), 1515–1519.
- [194] M. Sato, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62(11), 3492–3497.
- [195] M. Sato, H. Asano, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401(3), 363–370.
- [196] M. Sato, H. Anano, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555(2), 167–175.
- [197] a) M. Sato, H. Asano, K. Suzuki, M. Katada, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62(12), 3828–3834; b) W. Ji, S. Jing, Z. Liu, J. Shen, J. Ma, D. Zhu, D. Cao, L. Zheng, M. Yao, *Inorg. Chem.* **2013**, 52(10), 5786–5793.
- [198] a) J. L. Lopez, A. Tárraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, P. Molina, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, D. J. Evans, K. Wurst, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10(7), 1815–1826; b) X. Cui, R. Delgado, H. M. Carapuça, M. G. B. Drew, V. Félix, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**(20), 3297–3306; c) N. G. White, P. D. Beer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 246–252; d) R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-u. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, *Organometallics* **2014**, 33(18), 4560–4573.
- [199] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96(2), 877–910; b) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017(2), 388–400.

- [200] a) K.-M. Chi, C.-T. Lin, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1996**, 15(11), 2660–2663; b) P. Schulte, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 235–249; c) R. O. Fuller, C. S. Griffith, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2015**, 34(11), 2632–2646.
- [201] Ò. Àrias, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [202] K. Park, G. Bae, J. Moon, J. Choe, K. H. Song, S. Lee, *J. Org. Chem.* **2010**, 75(18), 6244–6251.
- [203] T. M. Gilbert, A. M. Landes, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **1992**, 31(16), 3438–3444.
- [204] T. M. Gilbert, C. B. Bauer, A. H. Bond, R. D. Rogers, *Polyhedron* **1999**, 18, 1293–1301.
- [205] S. Krackl, J.-G. Ma, Y. Aksu, M. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011(11), 1725–1732.
- [206] K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2004**, 16(6), 1035–1047.
- [207] a) T. M. Gilbert, J. C. Littrell, C. E. Talley, M. A. Vance, R. F. Dallinger, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(5), 1762–1769; b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, C. B. Hollandsworth, *Polyhedron* **2006**, 25(4), 827–833.
- [208] M. H. Chisholm, C. M. Cook, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 929–937.
- [209] Roger H. Cayton and Malcolm H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30(6), 1422–1425.
- [210] H. Ehrhorn, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [211] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, 110(12), 1758–1760; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1734–1736.
- [212] A. Fürstner, G. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 75–78.
- [213] D. Song, G. Blond, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2003**, 59(35), 6899–6904.
- [214] D. P. Estes, C. Bittner, Ò. Àrias, M. Casey, A. Fedorov, M. Tamm, C. Copéret, *Angew. Chem.* **2016**, 128(45), 14166–14170; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 13960–13964.
- [215] D. P. Estes, C. P. Gordon, A. Fedorov, W.-C. Liao, H. Ehrhorn, C. Bittner, M. L. Zier, D. Bockfeld, K. W. Chan, O. Eisenstein, C. Raynaud, M. Tamm, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139(48), 17597–17607.
- [216] a) A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(13), 3800–3801; b) A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(28), 8984–8999; c) A. M. Geyer, M. J. Holland, R. L. Gdula, J. E. Goodman, M.

- J.A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 708-709, 1–9; d) E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(13), 5936–5945.
- [217] a) Z. J. Tonzetich, Y. C. Lam, P. Müller, R. R. Schrock, *Organometallics* **2007**, 26(3), 475–477; b) A. D. Lackner, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2015**, 127(43), 13005–13009; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 12814–12818.
- [218] R. J. Fox, G. Lalic, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(46), 14144–14145.
- [219] J. M. Tenenbaum, W. J. Morris, D. W. Custar, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(26), 5892–5895.
- [220] B. L. Nilsson, L. E. Overman, J. Read de Alaniz, J. M. Rohde, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(34), 11297–11299.
- [221] T. Xu, C. W. Cheung, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(19), 4910–4914.
- [222] Z. Ding, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2010**, 12(18), 4180–4183.
- [223] K. Shimizu, M. Takimoto, Y. Sato, M. Mori, *Org. Lett.* **2005**, 7(2), 195–197.
- [224] J. A. Marshall, H. R. Chobanian, M. M. Yanik, *Org. Lett.* **2001**, 3(25), 4107–4110.